

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift
DE 101 45 958 A 1

21 Aktenzeichen: 101 45 958.0
22 Anmeldetag: 18. 9. 2001
43 Offenlegungstag: 29. 5. 2002

51 Int. Cl.⁷:
B 01 J 23/16
B 01 J 27/057
C 07 C 253/24
C 07 C 255/08
C 07 C 51/215
C 07 C 57/05

DE 101 45 958 A 1

30 Unionspriorität:
00-281947 18. 09. 2000 JP
71 Anmelder:
Asahi Kasei K.K., Osaka, JP
74 Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

72 Erfinder:
Hinago, Hidenori, Kurashiki, Okayama, JP; Yano,
Hiroyuki, Kurashiki, Okayama, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators für die Oxidation oder Ammonoxidation

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators offenbart, der als Elementkomponenten Molybdän (Mo), Vanadium (V), mindestens ein aus der Gruppe der beiden Elemente Antimon (Sb) und Tellur (Te) ausgewähltes Element und Niob (Nb) enthält, wobei das Verfahren die Bereitstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches, welches Verbindungen der Elementkomponenten des Oxidkatalysators enthält, Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches und anschließendes Calcinieren umfaßt, wobei in dem wässrigen Ausgangsgemisch mindestens ein Teil der Niobverbindung, die eine der Elementkomponenten darstellt, in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, der eine Verbindung darstellt, in der eine Hydroxylgruppe an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Offenbart wird außerdem ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure, bei dem die Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase in Gegenwart dieses Oxidkatalysators durchgeführt wird.

DE 101 45 958 A 1

BEST AVAILABLE COPY

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase. Speziell betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators, der als Komponentenelemente Molybdän (Mo), Vanadium (V), mindestens ein aus der Gruppe der beiden Elemente Antimon (Sb) und Tellur (Te) ausgewähltes Element und Niob (Nb) enthält. Das Verfahren umfaßt das Bereitstellen eines wässrigen Ausgangsgemisches, welches Verbindungen der als Komponenten des Oxidkatalysators vorliegenden Elemente enthält, Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches und nachfolgendes Calcinieren, wobei in dem wässrigen Ausgangsgemisch mindestens ein Teil der Niobverbindung als eine der Verbindungen der Komponentenelemente in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, der eine Verbindung ist, die eine Hydroxylgruppe aufweist, welche an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase in Gegenwart des mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Oxidkatalysators durchgeführt wird, kann (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure bei relativ niedriger Reaktionstemperatur mit hoher Selektivität und in hoher Ausbeute sowie in hoher Raum-Zeit-Ausbeute hergestellt werden. Außerdem kann durch Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Oxidkatalysators die Abscheidung der Niobverbindung während der Stufe zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches verringert oder im wesentlichen verhindert werden, so daß das wässrige Ausgangsgemisch in Form einer Aufschlämmung mit niedriger Viskosität, die einen niederen Feststoffgehalt hat, oder in Form einer wässrigen Lösung erhalten werden kann. Daher ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators nicht nur deshalb vorteilhaft, weil die zum Rühren in den Tanks zur Herstellung oder Aufbewahrung des wässrigen Ausgangsgemisches erforderliche Energie vermindert werden kann, sondern auch deshalb, weil die Ausfällung der Niobverbindung in den Tanks oder den Förderleitungen (wodurch nachteilige Erscheinungen verursacht werden, wie die Bildung eines wässrigen Ausgangsgemisches mit ungleichförmiger Verteilung der Zusammensetzung und das Auftreten von Verstopfungen in den Tanks oder den Förderleitungen) vermindert oder im wesentlichen verhindert werden kann, ohne daß irgendwelche Spezialvorrichtungen verwendet werden. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann daher die Herstellung eines Oxidkatalysators wirksam durchgeführt werden, im Vergleich mit dem Fall der Anwendung von konventionellen Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure, welches die Durchführung der Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase in Gegenwart dieses Oxidkatalysators umfaßt.

Stand der Technik

[0002] Als konventionelles Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril durch Ammonoxidation von Propylen oder Isobutylen und ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch Oxidation von Propylen oder Isobutylen gut bekannt. Vor kurzem haben als Alternative für solche Verfahren zur Oxidation und Ammonoxidation von Propylen oder Isobutylen ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril durch katalytische Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase und ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch katalytische Oxidation von Propan oder Isobutan Aufmerksamkeit erregt. Als Katalysatoren zur Verwendung in diesen Verfahren wurden einige Oxidkatalysatoren vorgeschlagen.

[0003] Unter den vorgeschlagenen Oxidkatalysatoren hat insbesondere ein Oxidkatalysator aus Mo-V-Te-Nb oder Mo-V-Sb-Nb Aufmerksamkeit erregt, weil ein solcher Oxidkatalysator verwendet werden kann, um (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure bei niedriger Reaktionstemperatur mit relativ hoher Selektivität und in relativ hoher Ausbeute herzustellen. Ein solcher Oxidkatalysator ist in verschiedenen Patentdokumenten offenbart, wie in den ungeprüften offengelegten japanischen Patentanmeldungen 2-257 (entsprechend US-Patent 5,049,692 und EP 0 318 295 B1), 5-148212 (entsprechend US-Patent 5,231,214 und EP 0 512 846 B1), 5-208136 (entsprechend US-Patent 5,281,745 und EP 0 529 853 B1), 6-227819, 6-285372 (entsprechend US-Patent 5,422,328 und EP 0 603 836 B1), 7-144132, 7-232071, 8-57319, 8-141401, 9-157241 (entsprechend US-Patent 5,750,760 und EP 0 767 164 B2), 10-310539, 10-330343, 11-42434, 11-169716, 11-226408, 200D-143244, 11-47598 (entsprechend US-Patent 6,036,880), 11-239725 (entsprechend US-Patent 6,603,728), 2000-70714 (entsprechend WO 0012209 A1), US-Patent 6,043,185, 9-316023, 10-118491, 10-120617 (entsprechend FR 2 754 817 A1), 9-278680 und 10-128112.

[0004] Als Niobquellen zur Verwendung bei der Herstellung des Oxidkatalysators, der Mo-V-Te-Nb oder Mo-V-Sb-Nb umfaßt, beschreiben die vorstehend erwähnten Patentdokumente eine wässrige Lösung von Ammoniumnioboxalat, eine wässrige Lösung, die durch Auflösen einer Niobsäure in einer wässrigen Oxalsäurelösung erhalten wird, eine wässrige Lösung von Nioboxalat, eine wässrige Lösung von Niobhydrogenoxalat, Nb_2O_5 , $NbCl_5$, $NbCl_3$, $Nb(OC_2H_5)_5$, $Nb_2(C_2O_4)_5$ und eine Niobsäure.

[0005] Als Niobquellen, die in den vorstehend erwähnten Patentdokumenten zur Herstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches für die Produktion des Oxidkatalysators verwendet wurden, werden unter den vorstehend erwähnten Niobquellen die Niob enthaltenden wässrigen Lösungen (d. h. die wässrige Ammoniumnioboxalatlösung, die wässrige Lösung, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Oxalsäurelösung erhalten wird, und eine wässrige Nioboxalatlösung, von denen jede eine Niobquelle ist, welche eine wasserlösliche Niobverbindung enthält) verwendet. In den vorerwähnten Patentdokumenten wird jede dieser Niob enthaltenden wässrigen Lösungen mit einer wässrigen Lösung, die Verbindungen der als Komponenten vorliegenden Elemente Mo, V und Sb enthält, oder mit einer wässrigen Lösung, die Verbindungen der als Komponenten vorliegenden Elemente Mo, V und Te enthält, vermischt, wodurch das

wässrige Ausgangsgemisch zur Verwendung bei der Herstellung des Oxidkatalysators gebildet wird.

[0006] Diese Niob enthaltenden wässrigen Lösungen sind jedoch mit dem Problem behaftet, daß dann, wenn ein wässriges Ausgangsgemisch durch Vermischen irgendeiner der vorstehend erwähnten Niob enthaltenden wässrigen Lösungen mit einer wässrigen Lösung, die Verbindungen von Mo, V und Sb enthält, oder mit einer wässrigen Lösung, die Verbindungen von Mo, V und Te enthält, hergestellt wird, nahezu alle der Niobatome in Form von Niobverbindungen, wie Niobhydroxid, ausgefällt werden, so daß ein aus dem erhaltenen wässrigen Ausgangsgemisch hergestellter Oxidkatalysator keine zufriedenstellende Wirksamkeit zeigen kann, wenn er bei der katalytischen Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure verwendet wird. Wegen der Ausfällung der Niobverbindungen wird außerdem das wässrige Ausgangsgemisch in Form einer Aufschlämmung erhalten. Daher treten leicht die Nachteile auf, daß eine hohe mechanische Energie zum Rühren in Tanks zur Herstellung oder Aufbewahrung des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien erforderlich ist und daß die Verteilung der Zusammensetzung des wässrigen Ausgangsgemisches ungleichförmig wird oder das Verstopfen in den Tanks oder Förderleitungen durch die Ausfällung der Niobverbindungen auftritt, wodurch die Verwendung von Spezialvorrichtungen (wie speziell ausgebildeten Leitungen) erforderlich ist, um eine solche Ausfällung der Niobverbindungen zu verhindern. Diese Nachteile stellen bei der industriellen Herstellung eines Oxidkatalysators schwerwiegende Probleme dar.

[0007] Die ungeprüfte offengelegte japanische Patentanmeldung 7-315842 offenbart ein Verfahren, welches das Vermischen einer wässrigen Lösung von Ammoniumnioboxalat mit einer wässrigen Lösung, die Verbindungen von Mo, V und Te enthält, unter Bildung eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und, bevor die Ausfällung der Niobverbindungen beginnt, das Sprühtrocknen des wässrigen Ausgangsgemisches umfaßt. Dieses Patentdokument beschreibt jedoch, daß die Ausfällung der Niobverbindungen etwa 10 Minuten nach Vervollständigung der Herstellung des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien beginnt. Es ist daher schwierig, das Verfahren dieses Patentdokuments bei der Herstellung eines Oxidkatalysators im industriellen Maßstab anzuwenden.

[0008] Im Bestreben, ein wässriges Gemisch des Ausgangsmaterials herzustellen, welches die Fähigkeit hat, den Zustand einer wässrigen Lösung beizubehalten, schlägt die ungeprüfte offengelegte japanische Patentanmeldung 2000-24501 (entsprechend EP 0 962 253 A2) ein Verfahren vor, bei dem eine wässrige Lösung von Nioboxalat und eine wässrige Lösung, welche Verbindungen von Mo, V und Te enthält, jeweils mit einer großen Wassermenge verdünnt werden, wonach die verdünnte wässrige Lösung von Nioboxalat mit der verdünnten wässrigen Lösung der Verbindungen von Mo, V und Te vermischt wird, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch in Form einer wässrigen Lösung niedriger Konzentration erhalten wird. Bei dem Verfahren dieses Patentdokuments beginnt jedoch die Umwandlung des wässrigen Ausgangsgemisches (das in Form einer wässrigen Lösung erhalten wird) in eine Aufschlämmung nur etwa 5 Minuten nach Beendigung der Herstellung des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und nahezu alle Niobatome in dem wässrigen Ausgangsgemisch werden in Form von Niobverbindungen (wie Niobhydroxid) nur etwa 15 Minuten nach Beendigung der Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches ausgefällt. D. h., daß durch das Verfahren dieses Patentdokuments die Umwandlung des wässrigen Ausgangsgemisches (das in Form einer wässrigen Lösung erhalten wird) in eine Aufschlämmung nur geringfügig verzögert wird und es unmöglich ist, ein wässriges Gemisch der Ausgangsmaterialien zu erhalten, welches stabil den Zustand einer wässrigen Lösung beibehält. Es ist daher schwierig, das Verfahren dieses Patentdokuments für die Herstellung eines Oxidkatalysators im industriellen Maßstab anzuwenden. Das Verfahren ist außerdem insofern nachteilig, als die Verwendung einer großen Wassermenge zur Verdünnung der wässrigen Lösungen die Verwendung einer großen Energiemenge zum Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches erfordert. Außerdem treten folgende Schwierigkeiten auf, wenn versucht wird, die Technik dieses Patentdokuments für die katalytische Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in einem Fluidbettreaktor anzuwenden. Im Fall der katalytischen Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan, die in einem Fluidbettreaktor durchgeführt wird, ist es zur Verbesserung der Fluidität eines Katalysators notwendig, daß der Katalysator in Form von kugelförmigen Teilchen vorliegt. Um einen Katalysatorvorläufer zu erhalten, der zur Herstellung eines Katalysators in Form von kugelförmigen Teilchen verwendet werden kann, wird das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien sprühtrocknet. Wenn jedoch das mit Hilfe des obigen Patentdokuments erhaltene wässrige Ausgangsgemisch, das eine große Wassermenge enthält, zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers sprühtrocknet wird, neigen die resultierenden Katalysatorteilchen dazu, eine unvorteilhafte unregelmäßige, nicht kugelige Gestalt anzunehmen.

[0009] Jede der ungeprüften offengelegten japanischen Patentanmeldungen 11-285636 und 2000-70714 (entsprechend WO 0012209 A1) offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators unter Verwendung eines wässrigen Ausgangsgemisches, das erhalten wird, indem eine wässrige Ausgangslösung, welche Verbindungen von Mo, V und Sb enthält, einer Oxidationsbehandlung unterworfen wird, wonach eine wässrige Lösung von Nioboxalat zugesetzt wird, wobei die Oxidationsbehandlung durch Zugabe von wässrigem Wasserstoffperoxid zu der wässrigen Lösung erfolgt, welche Verbindungen von Mo, V und Sb enthält. Speziell erfolgt die Oxidationsbehandlung mit Hilfe einer Methode, bei der Sb einer Wertigkeit von 3, V einer Wertigkeit von 5 und Mo einer Wertigkeit von 6 einer Redoxreaktion in einer wässrigen Lösung unterworfen werden, wonach die Zugabe von wässrigem Wasserstoffperoxid erfolgt, um dadurch eine Oxidationsbehandlung der reduzierten Elemente vorzunehmen. Im Hinblick auf die Oxidationsbehandlung beschreibt die vorerwähnte ungeprüfte japanische Patentanmeldung Nr. 11-285636 ein Verfahren, bei dem wässriges Wasserstoffperoxid tropfenweise zu einer Verbindungen der Elemente Mo, V und Sb enthaltenden wässrigen Lösung von 100°C zugefügt wird, so daß die resultierende wässrige Lösung ein Molverhältnis von Wasserstoffperoxid/Sb von etwa 0,5 oder weniger hat. Andererseits beschreibt die vorstehend erwähnte ungeprüfte offengelegte japanische Patentanmeldung 2000-70714 ein Verfahren, bei dem wässriges Wasserstoffperoxid tropfenweise zu einer Verbindungen von Mo, V und Sb enthaltenden wässrigen Lösung von 25°C zugefügt wird, so daß die resultierende wässrige Lösung ein Molverhältnis von Wasserstoffperoxid/Sb von etwa 0,8 hat. Die Verfahren der ungeprüften offengelegten japanischen Patentanmeldungen 11-285636 und 2000-70714 zeigen insofern Probleme, daß dann, wenn nach der Oxidationsbehandlung die wässrige Lösung von Nioboxalat zu der wässrigen Lösung, welche die Verbindungen von Mo, V und Sb enthält, zugesetzt wird, fast sämtliche Niobatome in Form von Niobverbindungen (wie Niobhydroxid) ausgefällt werden, was für die Her-

stellung eines Oxidkatalysators im großen Maßstab nachteilig ist. Außerdem ist der mit jedem dieser Verfahren erhaltene Oxidkatalysator nachteilig, wobei die Ergebnisse (Selektivität, Ausbeute und dergleichen) in Gegenwart des Oxidkatalysators durchgeführten katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation unbefriedigend sind.

[0010] Gemäß der vorstehend erwähnten ungeprüften offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. 11-226408 wird eine wässrige Lösung, die Verbindungen von Mo, V und Te enthält, oder eine wässrige Lösung, die Verbindungen von Mo, V und Sb enthält, wie folgt hergestellt. Zu einer wässrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat wird pulverförmiges Tellur oder pulverförmiges Antimon zugesetzt, wonach wässriges Wasserstoffperoxid zugefügt wird. Das resultierende wässrige Gemisch wird bei 70°C gerührt, um das pulverförmige Tellur oder Antimon zu lösen und eine homogene Lösung zu erhalten. Zu der erhaltenen homogenen Lösung wird Ammoniummetavanadat zugefügt, das Ammoniummetavanadat wird in der homogenen Lösung gelöst, um eine wässrige Lösung herzustellen, welche Verbindungen von Mo, V und Te enthält, oder eine wässrige Lösung herzustellen, welche Verbindungen von Mo, V und Sb enthält. Nachfolgend wird eine wässrige Lösung von Ammoniumnioboxalat zu der hergestellten wässrigen Lösung zugefügt, wodurch ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wird. Ein Oxidkatalysator wird unter Verwendung des so erhaltenen Gemisches der Ausgangsmaterialien hergestellt. Auch bei dieser Methode werden nahezu alle in der wässrigen Ammoniumnioboxalat-Lösung enthaltenen Niobatome in Form von Niobverbindungen (wie Niobhydroxid) ausgefällt, was für die Herstellung eines Oxidkatalysators in großem Maßstab nachteilig ist. Darüber hinaus besteht die Schwierigkeit, daß die Ergebnisse (Selektivität, Ausbeute und dergleichen) einer in Gegenwart des Oxidkatalysators durchgeführten katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation unbefriedigend sind.

[0011] Somit ist jedes der konventionellen Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators, der als Elementkomponenten Molybdän (Mo), Vanadium (V), mindestens ein aus der Gruppe der Elemente Antimon (Sb) und Tellur (Te) ausgewähltes Element und Niob (Nb) enthält, mit den Problemen behaftet, daß das Verfahren nicht für die Herstellung eines Oxidkatalysators in großem Maßstab geeignet ist und daß eine zufriedenstellend hohe Selektivität oder Ausbeute nicht erreicht werden kann, wenn eine katalytische Oxidation oder Ammonoxidation in Gegenwart des erhaltenen Oxidkatalysators durchgeführt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] In dieser Situation haben die Erfinder weitreichende und intensive Untersuchungen zur Lösung der vorstehend erwähnten Probleme durchgeführt, mit denen der bisherige Stand der Technik behaftet ist.

[0013] Als Ergebnis wurde unerwarteterweise gefunden, daß dieses Ziel mit Hilfe eines Verfahrens zur Herstellung eines Oxidkatalysators erreicht werden kann, der als Element-Komponenten Molybdän (Mo), Vanadium (V), mindestens ein Element, das aus der Gruppe der beiden Elemente Antimon (Sb) und Tellur (Te) ausgewählt ist, und Niob (Nb) enthält, wobei dieses Verfahren von einem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien Gebrauch macht, in dem mindestens ein Teil der Niobverbindung in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, welcher eine Verbindung darstellt, die eine Hydroxylgruppe, welche an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist, aufweist. Speziell haben die Erfinder festgestellt, daß durch Verwendung des vorstehend erwähnten Verfahrens zur Herstellung eines Oxidkatalysators die Ausfällung der Niobverbindung während der Stufe der Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches vermindert oder im wesentlichen verhindert werden kann. Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung des nach diesem Verfahren hergestellten Oxidkatalysators zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure eine große Verbesserung im Hinblick auf die Selektivität für das und die Ausbeute an dem gewünschten Produkt sowie im Hinblick auf die Raum-Zeit-Ausbeute des gewünschten Produkts erreicht werden kann.

[0014] Die Erfindung wurde auf Basis dieser neuen Feststellungen konzipiert.

[0015] Gemäß einer Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators zur Verwendung bei der katalytischen Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder bei der katalytischen Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zur Herstellung von (Meth)acrylsäure zur Verfügung gestellt, wobei der Oxidkatalysator als Elementkomponenten Molybdän, Vanadium, mindestens ein Element, das aus der Gruppe der beiden Elemente Antimon und Tellur ausgewählt ist, und Niob enthält, wobei das Verfahren vorteilhaft nicht nur deshalb ist, weil bei der Verwendung des nach diesem Verfahren hergestellten Oxidkatalysators zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure eine große Verbesserung im Hinblick auf die Selektivität für das und die Ausbeute an dem gewünschten Produkt sowie im Hinblick auf die Raum-Zeit-Ausbeute des gewünschten Produkts erreicht werden kann, sondern auch weil das Verfahren sich für die in großem Maßstab durchgeführte industrielle Herstellung des Oxidkatalysators eignet.

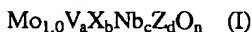
[0016] Weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril zu schaffen, bei dem die Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in Gegenwart des vorstehend erwähnten Oxidkatalysators durchgeführt wird, sowie ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure zugänglich zu machen, bei dem die Oxidation von Propan oder Isobutan in Gegenwart des vorstehend erwähnten Oxidkatalysators vorgenommen wird.

[0017] Die vorstehenden und andere Gegenstände und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden für den Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung in Zusammenhang mit den beigefügten Patentansprüchen ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zur Verfügung gestellt,

wobei der Oxidkatalysator eine Zusammensetzung hat, die durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:



in der:

X mindestens ein Element ist, das aus der aus Antimon und Tellur bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Phosphor, Blei, Wismut, Yttrium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist und a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff, bezogen auf Molybdän, darstellen,

wobei

$$0,01 \leq a \leq 100,$$

$$0,01 \leq b \leq 100,$$

$$0,01 \leq c \leq 100,$$

$$0 \leq d \leq 100, \text{ und}$$

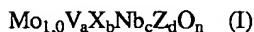
n eine Zahl ist, die durch die Wertigkeit der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist,

wobei das Verfahren das Bereitstellen eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien, welches Verbindungen der als Komponenten vorliegenden Elemente der Zusammensetzung der Formel (I) enthält, Trocknen des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und nachfolgendes Calcinieren umfaßt,

wobei in dem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien mindestens ein Teil der als Elementkomponente vorliegenden Niobverbindung in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, der eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe darstellt, die an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

[0019] Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden nachstehend die wesentlichen Merkmale und verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung aufgezählt, d. h.

1. ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase, welcher eine durch die folgende Formel (I) dargestellte Zusammensetzung hat:



in der:

X mindestens ein Element ist, das aus der aus Antimon und Tellur bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Phosphor, Blei, Wismut, Yttrium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist und a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff, bezogen auf Molybdän, darstellen,

wobei

$$0,01 \leq a \leq 100,$$

$$0,01 \leq b \leq 100,$$

$$0,01 \leq c \leq 100,$$

$$0 \leq d \leq 100, \text{ und}$$

n eine Zahl ist, die durch die Wertigkeit der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist,

wobei das Verfahren das Bereitstellen eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien, welches Verbindungen der als Komponenten vorliegenden Elemente der Zusammensetzung der Formel (I) enthält, Trocknen des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und nachfolgendes Calcinieren umfaßt,

wobei in dem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien mindestens ein Teil der als Elementkomponente vorliegenden Niobverbindung in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, der eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe darstellt, die an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

2. Das Verfahren gemäß dem obigen Punkt 1, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien ein Komplexbildungs-Verhältnis (R) von 20 Mol-% oder mehr hat, wobei das Komplexbildungs-Verhältnis (R) durch folgende Formel (II) definiert ist:

$$R (\text{Mol-}\%) = ((S1 - S2)/(S3 - S2)) \times 100 \quad (\text{II})$$

worin S1 den molaren Anteil der in wasserlöslicher Form vorliegenden Niob-Atome in dem wässrigen Ausgangsgemisch darstellt, S2 den molaren Anteil der in wasserlöslicher Form vorliegenden Niobatome, die nicht der Bildung des Komplexes zuzuschreiben ist, bedeutet und S3 den gesamten molaren Anteil an wasserlöslichen Niobatomen und wasserunlöslichen Niobatomen in dem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien darstellt.

3. Das Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 1 oder 2, wobei die Niobverbindung ein Niob-dicarboxylat ist.

4. Das Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 3, wobei das Niob-dicarboxylat eine Verbindung ist, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure gebildet wird.

5. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 4, wobei der Komplexbildner mindestens eine Verbindung ist, die aus der aus Wasserstoffperoxid und Monooxypolycarbonsäuren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

6. Das Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 4 oder 5, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien mit Hilfe eines Verfahrens erhalten wird, welches umfaßt:

das Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure unter Bildung einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung,

Vermischen der erhaltenen wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung mit dem Komplexbildner oder einer wässrigen Lösung des Komplexbildners unter Bildung einer wässrigen Niobdicarboxylat/Komplexbildner-Lösung und

Vermischen der erhaltenen Niob-dicarboxylat/Komplexbildner-Lösung mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zwei- oder mehrwässrigen Gemischen, die Verbindungen der Elementkomponenten ausgenommen Niob, enthalten, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien erhalten wird.

7. Das Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 4 oder 5, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien mit Hilfe eines Verfahrens erhalten wird, welches umfaßt:

das Vermischen des Komplexbildners oder einer wässrigen Lösung des Komplexbildners mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zwei oder mehr wässrigen Gemischen, welche die Verbindungen der Elementkomponenten, ausgenommen Niob, enthalten, wobei ein Komplexbildner enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente erhalten wird, und

Vermischen des erhaltenen, Komplexbildner enthaltenden wässrigen Gemisches von Elementen, die von Niob verschieden sind, mit einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Dicarbonsäurelösung erhalten wurde, um so das wässrige Ausgangsgemisch herzustellen.

8. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 7, wobei der Komplexbildner Wasserstoffperoxid ist.

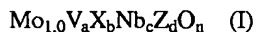
9. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 3 bis 8, wobei die Dicarbonsäure Oxalsäure ist.

10. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 9, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien außerdem eine Siliciumdioxidquelle in einer solchen Menge enthält, daß der Oxidkatalysator weiterhin einen Siliciumdioxid-Träger umfaßt, auf dem der Oxidkatalysator aufgetragen ist, wobei der Siliciumdioxid-Träger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Oxidkatalysator und Siliciumdioxid-Träger, vorhanden ist.

11. Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril, welches die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des Oxidkatalysators umfaßt, der mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der vorstehenden Punkte 1 bis 10 hergestellt wurde.

12. Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, welches die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des Oxidkatalysators umfaßt, der mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der vorstehenden Punkte 1 bis 10 hergestellt wurde.

[0020] Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Oxidkatalysator hat eine Zusammensetzung, die durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:



worin:

X mindestens ein Element ist, das aus der aus Antimon und Tellur bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

Z mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Phosphor, Blei, Wismut, Yttrium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen besteht, und vorzugsweise mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Zinn, Titan, Gallium, Germanium, Aluminium und Eisen bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

und

a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff, bezogen auf Molybdän, sind, wobei

$0,01 \leq a \leq 100$, vorzugsweise $0,1 \leq a \leq 1$, stärker bevorzugt $0,2a < 0,4$;

$0,01 \leq b \leq 100$, vorzugsweise $0,01 \leq b \leq 0,6$, stärker bevorzugt $0,1 \leq b \leq 0,3$;

$0,01 \leq c \leq 100$, vorzugsweise $0,01 \leq c \leq 0,3$, stärker bevorzugt $0,03 \leq c \leq 0,2$;

$0 \leq d \leq 100$, vorzugsweise $0 \leq d \leq 1$, stärker bevorzugt $0,01 \leq d \leq 0,3$; und

eine Zahl ist, die durch die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators umfaßt die folgenden Stufen: eine Stufe zum Bereitstellen eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien (nachstehend auch als "Ausgangsgemisch" bezeichnet), eine Stufe zum Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches und eine Stufe, in der das getrocknete Ausgangsgemisch kalziniert wird. Das charakteristische Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß in dem wässrigen Ausgangsgemisch mindestens ein Teil der Niobverbindung, die eine der Verbindungen der Komponentenelemente darstellt, in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, der eine Verbindung darstellt, die eine an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppe aufweist. Das den erwähnten spezifischen Komplex enthaltende wässrige Ausgangsgemisch wird in der Stufe zur Bereitstellung des wässrigen Ausgangsgemisches hergestellt. Das wässrige Ausgangsgemisch ist eine Flüssigkeit, die alle Elementkomponenten des Katalysators enthält.

[0022] Erfindungsgemäß ist der Komplex, der zwischen mindestens einem Teil der Niobverbindung und dem spezifischen Komplexbildner gebildet wird, ein Komplex, der gebildet wird, wenn eine wässrige Lösung einer Niobverbindung und der Komplexbildner oder eine wässrige Lösung des Komplexbildners miteinander vermischt werden, ein Komplex, der gebildet wird, wenn eine Niobverbindung und eine wässrige Lösung des Komplexbildners vermischt werden, oder ein Komplex, der gebildet wird, wenn eine Niobverbindung und der Komplexbildner gleichzeitig in Wasser gegeben und darin gelöst werden und in dem Wasser miteinander vermischt werden.

[0023] Der erfindungsgemäß verwendete Komplexbildner ist eine Verbindung, die eine an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppe aufweist (die Verbindung wird nachstehend häufig einfach als "Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung" bezeichnet). Die als Komplexbildner verwendete Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung hat eine Molekülstruktur, in der eine Hydroxylgruppe (-OH) an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Gruppe "OH" in einer Carboxylgruppe (-COOH) ist keine derartige Hydroxylgruppe, so daß eine Verbindung, die nur eine Carboxylgruppe enthält, keine Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung, die als Komplexbildner er-

findungsgemäß verwendet wird darstellt.

[0024] Beispiele für erfindungsgemäß verwendete Niobverbindungen umfassen Niobsäure, NbCl_5 , NbCl_3 , $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ und Nioboxalat. Ein Beispiel für eine wässrige Lösung einer Niobverbindung ist eine wässrige Niob-dicarboxylat-Lösung, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Dicarbonsäurelösung erhalten wird. Es wird bevorzugt, eine wässrige Niob-dicarboxylat-Lösung zu verwenden, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure erhalten wird. Als Dicarbonsäure wird Oxalsäure bevorzugt. Es sind verschiedene Typen von Nioboxalat bekannt, speziell sind eine Verbindung bekannt, in der zwei Moleküle Oxalsäure mit einem Niobatom koordiniert sind, eine Verbindung, in der drei Moleküle Oxalsäure mit einem Niobatom koordiniert sind und eine Verbindung, in der fünf Moleküle Oxalsäure mit einem Niobatom koordiniert sind. Erfindungsgemäß kann das Nioboxalat irgendeine der vorstehend genannten Verbindungen sein.

[0025] Vorzugsweise hat das wässrige Ausgangsgemisch ein Komplexbildungs-Verhältnis (R) von 20 bis 100 Mol-%, vorteilhafter von 40 bis 100 Mol-% und am vorteilhaftesten von 90 bis 100 Mol-%, wobei das Komplexbildungs-Verhältnis durch die folgende Formel (II) definiert ist:

$$R (\text{Mol-}\%) = ((S1 - S2)/(S3 - S2)) \times 100 \quad (\text{II})$$

in der S1 die molare Menge der wasserlöslichen Niobatome in dem wässrigen Ausgangsgemisch darstellt, S2 die molare Menge der wasserlöslichen Niobatome, die nicht der Bildung des Komplexes zuzuschreiben ist, bedeutet und S3 die gesamte molare Menge an wasserlöslichen Niobatomen und wasserunlöslichen Niobatomen in dem wässrigen Ausgangsgemisch bedeuten.

[0026] Das vorstehend angegebene Komplexbildungs-Verhältnis (R) ist ein Index für den Grad der Bildung des vorstehend angegebenen Komplexes aus der Niobverbindung mit dem Komplexbildner in dem wässrigen Ausgangsgemisch, wobei der Komplex stabil ist und in dem wässrigen Ausgangsgemisch nicht abgeschieden wird. Dank des Vorliegens des erwähnten Komplexes in dem wässrigen Ausgangsgemisch, das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators verwendet wird, zeigt der hergestellte Oxidkatalysator ausgezeichnete Wirksamkeit (bezüglich Selektivität, Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute) für die katalytische Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure. Wenn jedoch die Menge des erwähnten Komplexes in dem wässrigen Ausgangsgemisch zu klein ist, wobei das Komplexbildungs-Verhältnis (R) 20 Mol-% nicht erreicht, ist der Grad der Verbesserung der Wirksamkeit des Katalysators, der unter Verwendung dieses wässrigen Ausgangsgemisches hergestellt wurde, nicht so hoch. Es besteht außerdem die Gefahr, daß die Abscheidung von Niobverbindungen nicht zufriedenstellend unterdrückt werden kann, so daß die Wirksamkeit in der Stufe der Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches nicht zufriedenstellend verbessert werden kann.

[0027] Die molare Menge (S1) der wasserlöslichen Nb-Atome in dem wässrigen Ausgangsgemisch ist die molare Menge aller Nb-Atome in wasserlöslicher Form, die in der Phase einer wässrigen Lösung des wässrigen Ausgangsgemisches vorhanden sind. Diese molare Menge (S1) wird mit Hilfe einer Methode erhalten, bei der das wässrige Ausgangsgemisch durch Filtration, Zentrifugieren oder dergleichen in eine wässrige Lösungsphase und eine Phase eines Niederschlags getrennt wird, und die Menge der Nb-Atome in der wässrigen Phase durch ICPemissionsspektroskopische Analyse, Atomabsorptions-Spektrometrie oder dergleichen, bestimmt wird.

[0028] Die molare Menge (S2) der wasserlöslichen Nb-Atome, die nicht auf die Bildung des Komplexes zurückzuführen ist, wird mit Hilfe einer Methode erhalten, gemäß der eine nachstehend beschriebene Referenzprobe eines wässrigen Ausgangsgemisches hergestellt wird, die Referenzprobe des wässrigen Ausgangsgemisches durch Filtration, Zentrifugieren oder dergleichen in eine wässrige Lösungsphase und eine Phase eines Niederschlags getrennt wird und die Menge der Nb-Atome in der wässrigen Lösungsphase durch ICP-emissionsspektroskopische Analyse, Atomabsorptions-Spektrometrie oder dergleichen, bestimmt wird. Die Referenzprobe eines wässrigen Ausgangsgemisches wird im wesentlichen nach dem gleichen Verfahren (im Hinblick auf die verwendeten Materialien und deren Mengen, die Reihenfolge des Vermischens der Materialien, die Temperaturbedingungen und dergleichen) wie bei der Herstellung des den Komplex enthaltenden, vorstehend angegebenen wässrigen Ausgangsgemisches hergestellt, mit der Ausnahme, daß weder ein Komplexbildner, noch eine wässrige Lösung des Komplexbildners zugesetzt wird. Wenn die Bestimmung der molaren Menge (S2) an einem wässrigen Ausgangsgemisch, das bereits hergestellt wurde, durchgeführt wird, kann die Bestimmung wie folgt durchgeführt werden. Zuerst wird das Vorliegen eines Komplexbildners durch geeignete Analyse bestätigt. Dann wird das wässrige Ausgangsgemisch der Elementaranalyse unterworfen, um eine qualitative und quantitative Bestimmung der Komponenten (einschließlich des Komplexbildners), die in dem wässrigen Ausgangsgemisch vorhanden sind, vorzunehmen. Aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalyse wird eine Referenzprobe hergestellt, welche die gleiche Zusammensetzung wie das wässrige Ausgangsgemisch hat, mit der Ausnahme, daß kein Komplex vorhanden ist, und die Bestimmung der molaren Menge (S2) wird nach dem gleichen Verfahren, wie es vorstehend erwähnt ist, vorgenommen.

[0029] Als die gesamte molare Menge (S3) von wasserlöslichen Niobatomen und Wasser-unlöslichen Niobatomen in dem wässrigen Ausgangsgemisch kann entweder die folgende Menge oder Summe angewendet werden: die Menge der Niobatome, die in der zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches verwendeten Niobverbindung vorhanden sind, oder die Summe der Menge der Nb-Atome in der wässrigen Lösungsphase und der Menge der Nb-Atome in der Phase des Niederschlags.

[0030] Im allgemeinen ist die Ausfällung der Niobverbindung in dem wässrigen Ausgangsgemisch etwa 15 Minuten nach der Herstellung des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien beendet. Im Hinblick darauf wird erfindungsgemäß die Messung des Komplexbildungs-Verhältnisses (R) 30 Minuten nach der Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches durchgeführt.

[0031] Wie aus Formel (II), die das Komplexbildungs-Verhältnis (R) definiert, ersichtlich ist, ist der Feststoffgehalt des wässrigen Ausgangsgemisches umso kleiner, je größer der Wert von R ist.

[0032] Im Hinblick auf das Verfahren zur Herstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches, das einen Komplex ent-

hält, der zwischen der Niobverbindung und dem Komplexbildner (d. h. der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung) gebildet wurde, besteht keine spezielle Beschränkung, solange der Komplex gebildet werden kann. Als bevorzugte Verfahren zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches können die nachstehenden Verfahren (a) und (b) erwähnt werden.

5

Verfahren (a)

[0033] Ein Verfahren, welches folgende Schritte umfaßt:

Auflösen von Niobsäure in der wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure unter Bildung einer wässrigen Niobdicarboxylatlösung,

10

Vermischen der erhaltenen wässrigen Niob-dicarboxylatlösung mit dem Komplexbildner oder einer wässrigen Lösung des Komplexbildners, wobei eine wässrige Niobdicarboxylat/Komplexbildner-Lösung gebildet wird, und

Vermischen der erhaltenen wässrigen Niobdicarboxylat/Komplexbildner-Lösung mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zwei oder mehr wässrigen Gemischen, welche Verbindungen der anderen von Niob verschiedenen Elementkomponenten enthalten, wobei das wässrige Ausgangsgemisch gebildet wird.

15

Verfahren (b)

[0034] Ein Verfahren, welches folgende Schritte umfaßt:

Vermischen des Komplexbildners oder einer wässrigen Lösung des Komplexbildners mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zwei oder mehr wässrigen Gemischen, welche die Verbindungen der anderen Elementkomponenten, die von Niob verschieden sind, enthalten, wobei ein Gemisch aus Komplexbildner und einem wässrigen Gemisch aus Verbindungen der von Niob verschiedenen anderen Elemente gebildet wird,

20

Vermischen des erhaltenen Gemisches von Komplexbildner und wässrigem Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente mit einer wässrigen Niobdicarboxylatlösung, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure erhalten wurde, wobei das wässrige Ausgangsgemisch erhalten wird.

25

[0035] In Verfahren (a) wird vor der Zugabe der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente, welches den Komplex zwischen der Niobverbindung und dem Komplexbildner gebildet. In Verfahren (b), bei dem zwei oder mehr wässrige Gemische verwendet werden, welche die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, wobei jedes wässrige Gemisch einen Teil der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält und alle wässrigen Gemische zusammen sämtliche Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, ist es möglich, daß die zwei oder mehr wässrigen Gemische in einer geeigneten Reihenfolge angewendet werden, so daß nur das endgültige wässrige Ausgangsgemisch die Verbindungen von allen von Niob verschiedenen Elementen enthält. Deshalb kann in Verfahren (b), wenn das wässrige Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente, welches den Komplexbildner enthält, nur einen Teil der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch erhalten werden, indem dieses wässrige Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente, das den Komplexbildner enthält, eine wässrige Niob-dicarboxylatlösung und ein oder mehr wässrige Gemisch(e), welche(s) den Rest der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, in einer geeigneten Reihenfolge, gemischt werden.

30

35

[0036] Unter den vorstehend beschriebenen Verfahren (a) und (b) wird Verfahren (a) stärker bevorzugt.

[0037] Die Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung (d. h. eine Verbindung, in der eine Hydroxylgruppe an ein Sauerstoff- oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist), die als Komplexbildner verwendet wird, ist vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die aus der aus Wasserstoffperoxid und Monooxypolycarbonsäuren bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Eine Monooxypolycarbonsäure ist eine Verbindung, die eine Hydroxylgruppe und zwei oder mehr Carboxylgruppen enthält. Spezifische Beispiele für Monooxypolycarbonsäuren umfassen Tartronsäure, Methyltartronsäure, Ethyltartronsäure, n-Propyltartronsäure, Isopropyltartronsäure, Oxymethylmalonsäure, Oxyisopropylmalonsäure, Ethyl-oxymethylmalonsäure, DL-Äpfelsäure, L-Äpfelsäure, D-Äpfelsäure, α -Methyläpfelsäure, α -Oxy- α' -methylsuccinsäure, α -Oxy- α' -dimethylsuccinsäure, α -Oxy- α' -dimethylsuccinsäure, α -Oxy- α' -ethylsuccinsäure, α -Oxy- α' -methyl- α -ethylsuccinsäure, Trimethyläpfelsäure, α -Oxyglutarsäure, β -Oxyglutarsäure, Dicrotalsäure, β -Oxy- α , α -dimethylglutarsäure, β -Oxy- α , α , γ -trimethylglutarsäure, β -Oxy- α , α , β -Trimethylglutarsäure, α -Oxyadipinsäure, α -Methyl- α -oxyadipinsäure, α -Oxykorksäure, α -Oxysebacinsäure, 2-Oxy-2-octyltetradecan-disäure, Zitronensäure, Isozitronensäure, 4-Oxypentan-1,3,4-tricarbonsäure und Norcaperatinsäure. Unter diesen sind Zitronensäure, DL-Äpfelsäure, L-Äpfelsäure und D-Äpfelsäure bevorzugt.

45

50

[0038] Am meisten bevorzugt wird Wasserstoffperoxid.

[0039] Das Molverhältnis des Komplexbildners zu Niob (Molverhältnis Komplexbildner/Niob) in dem wässrigen Ausgangsgemisch ist vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 10. Wenn das Molverhältnis von Komplexbildner/Niob weniger als 0,2 beträgt, ist es möglich, daß der erhaltene Katalysator nur eine kleine Verbesserung der Selektivität für, der Ausbeute von und der Raum-Zeit-Ausbeute von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure verursacht. Es ist außerdem möglich, daß die Abscheidung der Niobverbindung hoch wird, so daß nur eine kleine Verbesserung der Verfahrenswirksamkeit der Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches erhalten werden kann. Wenn andererseits das Molverhältnis von Komplexbildner/Niob mehr als 10 beträgt, ist es möglich, daß der erhaltene Katalysator eine Verminderung der Selektivität für (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure und der Ausbeute und der Raum-Zeit-Ausbeute dieser verursacht.

55

60

[0040] Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien erläutert, wobei als Beispiel der Fall genommen wird, in welchem der Komplexbildner Wasserstoffperoxid ist.

[0041] Das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Niob (Wasserstoffperoxid/Niob-Molverhältnis) ist vorzugsweise 0,2 bis 10, stärker bevorzugt 0,4 bis 8, und am stärksten bevorzugt 2 bis 6.

65

[0042] Das Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Niob ist wie folgt definiert. Für die Verbindungen der die Komponenten bildenden Elemente (Ausgangsmaterial-Verbindungen) in der Zusammensetzung der Formel (I) (nämlich Molybdän, Va-

nadium, mindestens ein aus der Gruppe Antimon und Tellur ausgewähltes Element, Niob und gegebenenfalls das Element Z) gilt, daß dann, wenn solche als Komponenten verwendete Elemente in den jeweiligen Verbindungen Oxidationszahlen haben, welche ihrer maximalen Oxidationszahl entsprechen, das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Niob als das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid, das zur Herstellung des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien verwendet wird, zu den in dem wässrigen Ausgangsgemisch enthaltenen Niobatomen definiert ist. Die maximalen Oxidationszahlen der wesentlichen Elementkomponenten sind wie folgt: Molybdän hat eine maximale Oxidationszahl von 6, Vanadium hat eine maximale Oxidationszahl von 5, Antimon hat eine maximale Oxidationszahl von 5, Tellur hat eine maximale Oxidationszahl von 6 und Niob hat eine maximale Oxidationszahl von 5. Für die gegebenenfalls vorliegenden Elemente Z sind die maximalen Oxidationszahlen wie folgt:

Wolfram hat eine maximale Oxidationszahl von 6, Chrom hat eine maximale Oxidationszahl von 6, Titan hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Aluminium hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Tantal hat eine maximale Oxidationszahl von 5, Zirkonium hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Hafnium hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Mangan hat eine maximale Oxidationszahl von 7, Rhenium hat eine maximale Oxidationszahl von 7, Eisen hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Ruthenium hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Kobalt hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Rhodium hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Nickel hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Palladium hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Platin hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Zink hat eine maximale Oxidationszahl von 2, Bor hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Gallium hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Indium hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Germanium hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Zinn hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Phosphor hat eine maximale Oxidationszahl von 5, Blei hat eine maximale Oxidationszahl von 4, Wismut hat eine maximale Oxidationszahl von 5, Yttrium hat eine maximale Oxidationszahl von 3, Cer hat eine maximale Oxidationszahl von 4 und jedes der von Cer verschiedenen anderen Seltenerdelemente hat eine maximale Oxidationszahl von 3.

[0043] Wenn andererseits die Oxidationszahl eines als Komponente vorliegenden Elements in einer Verbindung, die als Ausgangsmaterialverbindung verwendet wird, kleiner als die maximale Oxidationszahl dieses Elements ist, ist die molare Menge des als Komplexbildner verwendeten Wasserstoffperoxids als eine Zahl definiert, die mit Hilfe der folgenden Subtraktion erhalten wird: "molare Menge an Wasserstoffperoxid, die zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches verwendet wird" minus "Gesamtmenge an Wasserstoffperoxid-Werten, die erforderlich ist, um die nicht dem Maximum entsprechende Oxidationszahl des als Komponente verwendeten Elements bis zu seiner maximalen Oxidationszahl zu erhöhen". Wenn mehrere Komponenten-Elemente jeweils kleinere Oxidationszahlen als ihre maximale Oxidationszahl haben, wird die molare Menge des als Komplexbildner verwendeten Wasserstoffperoxids wie folgt bestimmt. Zuerst wird die Gesamtmenge an Wasserstoffperoxid bestimmt, die notwendig ist, um die nicht dem Maximum entsprechenden Oxidationszahlen der jeweiligen Elemente bis auf ihre maximale Oxidationszahl zu erhöhen, und die bestimmte Menge wird von der molaren Menge an Wasserstoffperoxid abgezogen, die zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches verwendet wird. Die molare Menge an Wasserstoffperoxid, die zum Erhöhen der nicht dem Maximum entsprechenden Oxidationszahl eines Elements auf dessen maximale Oxidationszahl notwendig ist, ist durch folgende Formel definiert:

$$(n - p) \times q/2$$

worin:

n die maximale Oxidationszahl des als Komponente verwendeten Elements ist,

p die Oxidationszahl des als Komponente verwendeten Elements ist, und

q die molare Menge des als Komponente verwendeten Elements ist.

[0044] Nachstehend werden die zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches verwendeten Verfahren (a) und (b) ausführlich beschrieben, wobei als Beispiel der Fall angenommen wird, daß als Komplexbildner Wasserstoffperoxid verwendet wird.

[0045] Zuerst wird Verfahren (a) ausführlich beschrieben.

[0046] In Verfahren (a) wird Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure gelöst, wobei eine wässrige Niobdicarboxylat-Lösung mit einer Niobkonzentration von 0,01 bis 2 Mol/kg (vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Mol/kg) erhalten wird, und die erhaltene wässrige Niob-dicarboxylat-Lösung wird mit 0,01 bis 30 Gew.-% wässrigem Wasserstoffperoxid (vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% wässrigem Wasserstoffperoxid) vermischt, wobei eine wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung gebildet wird. Die erhaltene wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung wird dann mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zwei oder mehr wässrigen Gemischen vermischt, welche Verbindungen der als Komponenten verwendeten Elemente mit Ausnahme von Niob enthalten (Gesamtkonzentration der anderen von Niob verschiedenen Elemente: 0,01 bis 10 Mol/kg, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol/kg), wobei das wässrige Ausgangsgemisch erhalten wird. Vorzugsweise werden die Temperatur der wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung und die des vorstehend erwähnten einzigen wässrigen Gemisches oder der zwei oder mehr wässrigen Gemische im Bereich von 1 bis 65°C, vorzugsweise von 5 bis 50°C gehalten. Wenn die Temperaturen dieser Flüssigkeiten höher als 65°C sind, wird Wasserstoffperoxid leicht zersetzt. Wenn andererseits die Temperaturen dieser Flüssigkeiten niedriger als 1°C sind, besteht die Gefahr, daß sie gefrieren. Es wird außerdem bevorzugt, daß die Temperatur des erhaltenen wässrigen Ausgangsgemisches im Bereich von 1 bis 65°C gehalten wird.

[0047] Wie vorstehend erwähnt ist, wird erfindungsgemäß vorzugsweise Oxalsäure als Dicarbonsäure verwendet. Das beim Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Dicarbonsäurelösung verwendete Molverhältnis von Dicarbonsäure zu Niob ist im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und stärker bevorzugt 2 bis 4. Wenn das Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob weniger als 1 oder mehr als 10 beträgt, verursacht der erhaltene Katalysator eine Verminderung der Selektivität für (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure.

[0048] Wenn das einzige wässrige Gemisch, welches die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, alle dieser anderen Elementkomponenten enthält, kann das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch durch Vermischen

der vorstehend erwähnten wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung mit dem einzigen wässrigen Gemisch erhalten werden, welches die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält. Wenn zwei oder mehr wässrige Gemische eingesetzt werden, wobei die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, wobei jedes wässrige Gemisch einen Teil der Verbindungen dieser von Niob verschiedenen Elemente enthält und alle wässrigen Gemische zusammen die Verbindungen aller der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, kann das gewünschte wässrige Ausgangsmaterialgemisch durch Vermischen der wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung und der zwei oder mehr wässrigen Gemische in geeigneter Reihenfolge erhalten werden.

[0049] Das Verfahren (b) wird nachstehend ausführlich erläutert.

[0050] In Verfahren (b) wird ein einziges wässriges Gemisch oder werden zwei oder mehr wässrige Gemische, welche Verbindungen der von Niob verschiedenen Elementkomponenten enthalten (Gesamtkonzentration der von Niob verschiedenen Elementkomponenten: 0,01 bis 10 Mol/kg, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol/kg) mit 0,1 bis 30 gew.-%igem wässrigen Wasserstoffperoxid (vorzugsweise 0,1 bis 10 gew.-%igem wässrigen Wasserstoffperoxid) vermischt, wobei ein Wasserstoffperoxid enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente erhalten wird. Andererseits wird Niobsäure in einer wässrigen Dicarbonsäure-Lösung gelöst, um eine wässrige Niob-dicarboxylat-Lösung mit einer Niobkonzentration von 0,01 bis 2 Mol/kg (vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Mol/kg) zu erhalten, und die gebildete wässrige Lösung von Niob-dicarboxylat wird mit dem vorstehend erhaltenen Wasserstoffperoxid enthaltenden wässrigen Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente gemischt, wobei das wässrige Ausgangsgemisch erhalten wird.

[0051] Wenn das einzige wässrige Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente sämtliche anderen Elementkomponenten als Niob enthält, kann das gewünschte Ausgangsgemisch erhalten werden, indem das einzige wässrige Gemisch, welches die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, mit wässrigem Wasserstoffperoxid vermischt wird,

wobei ein Wasserstoffperoxid enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente gebildet wird, und danach das erhaltene Wasserstoffperoxid enthaltende wässrige Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente mit einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung gemischt wird, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung von Dicarbonsäure gebildet wird. Wenn zwei oder mehr wässrige Gemische, welche die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, verwendet werden,

wobei jedes wässrige Gemisch einen Teil der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält und alle wässrigen Gemische gemeinsam die Verbindungen von sämtlichen von Niob verschiedenen Elementen enthalten, kann das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch erhalten werden, indem ein wässriges Gemisch, das die Verbindungen eines Teils der von Niob verschiedenen Elemente enthält, mit wässrigem Wasserstoffperoxid gemischt wird, wobei ein wasserstoffperoxid enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente gebildet wird, und danach das erhaltene wasserstoffperoxid enthaltende wässrige Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente mit einer wässrigen Lösung von Niob-dicarboxylat gemischt wird (erhalten durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung von Dicarbonsäure) und indem ein oder mehr wässrige Gemische, welche(s) den Rest der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält bzw. enthalten, in geeigneter Reihenfolge zuge-mischt wird bzw. werden.

[0052] Es wird bevorzugt, daß die Temperaturen des erwähnten einzigen wässrigen Gemisches oder der zwei oder mehr wässrigen Gemische und der wässrigen Lösungen im Bereich von 1 bis 60°C, vorzugsweise 5 bis 50°C und stärker bevorzugt 10 bis 40°C gehalten werden.

[0053] Wenn die Temperaturen dieser Flüssigkeiten höher als 60°C sind, neigt Wasserstoffperoxid zur Zersetzung. Wenn andererseits die Temperaturen dieser Flüssigkeiten niedriger als 1°C sind, werden diese leicht gefroren. Es ist außerdem bevorzugt, daß die Temperatur des erhaltenen wässrigen Ausgangsgemisches im Bereich von 1 bis 65°C gehalten wird. Als erfindungsgemäß verwendete Dicarbonsäure wird Oxalsäure bevorzugt. Das beim Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Dicarbonsäure-Lösung verwendete Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und stärker bevorzugt 2 bis 4. Wenn das Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob weniger als 1 oder mehr als 10 beträgt, verursacht der erhaltene Katalysator eine Verminderung der Selektivität für (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure.

[0054] Verfahren (a) kann in einem breiteren Temperaturbereich als Verfahren (b) durchgeführt werden, so daß Verfahren (a) im Hinblick auf die Durchführbarkeit dem Verfahren (b) überlegen ist.

[0055] Nachstehend werden die Verfahren (a) und (b) zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches ausführlich beschrieben, wobei als Beispiel der Fall angenommen wird, in dem der Komplexbildner eine Monooxypolycarbonsäure ist.

[0056] Zuerst wird Verfahren (a) ausführlich beschrieben.

[0057] Im Verfahren (a) wird Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure gelöst, wobei eine wässrige Niobdicarboxylat-Lösung mit einer Niobkonzentration von 0,01 bis 2 Mol/kg (Vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Mol/kg) erhalten wird, und die erhaltene wässrige Niob-dicarboxylat-Lösung wird mit einer Monooxypolycarbonsäure vermischt, wobei eine wässrige Niob-Monooxypolycarbonsäure-Lösung gebildet wird. (Alternativ kann die wässrige Niob-Monooxypolycarbonsäure-Lösung auch erhalten werden, indem Niobsäure in einer wässrigen Lösung eines Gemisches aus einer Dicarbonsäure und einer Monooxypolycarbonsäure gelöst wird). Dann wird die erhaltene wässrige Niob-Monooxypolycarbonsäure-Lösung mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder mit zwei oder mehr wässrigen Gemischen, welche(s) die Verbindungen der von Niob verschiedenen anderen Elementkomponenten enthält bzw. enthalten vermischt (Gesamtkonzentration der von Niob verschiedenen Elementkomponenten: 0,01 bis 10 Mol/kg, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol/kg), um somit das wässrige Ausgangsgemisch herzustellen. Es wird bevorzugt, daß die Temperaturen der wässrigen Niob-Monooxypolycarbonsäure-Lösung und des vorstehend angegebenen einzigen wässrigen Gemisches oder der zwei oder mehr wässrigen Gemische im Bereich von 1 bis 80°C, vorteilhafter von 5 bis 70°C und insbesondere von 10 bis 60°C gehalten werden. Es wird ebenfalls bevorzugt, daß die Temperatur des erhaltenen wässrigen Ausgangsgemisches im Bereich von 1 bis 80°C gehalten wird.

[0058] Wie bereits erwähnt, wird als erfindungsgemäß verwendete Dicarbonsäure Oxalsäure bevorzugt. Das beim Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung von Dicarbonsäure angewendete Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4. Wenn das Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob weniger als 1 oder mehr als 10 beträgt, verursacht der erhaltene Oxidkatalysator eine Erniedrigung der Selektivität für (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure.

[0059] Wenn das einzige wässrige Gemisch, das die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, sämtliche anderen Elementkomponenten als Niob enthält, kann das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch erhalten werden, indem die vorstehend erwähnte wässrige Niob-Monooxypolycarbonsäure-Lösung und das die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthaltende einzige wässrige Gemisch gemischt werden. Wenn zwei oder mehr wässrige Gemische verwendet werden, welche die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, wobei jedes wässrige Gemisch Verbindungen eines Teils dieser von Niob verschiedenen Elemente enthält und alle wässrigen Gemische zusammen die Verbindungen von sämtlichen von Niob verschiedenen Elementen enthalten, kann das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch erhalten werden, indem die wässrige Niob-Monooxypolycarbonsäure-Lösung und die zwei oder mehr wässrigen Gemische in geeigneter Reihenfolge vermischt werden.

[0060] Nachstehend wird Verfahren (b) ausführlich beschrieben. In Verfahren (b) wird ein einziges wässriges Gemisch oder werden zwei oder mehr wässrige Gemische, die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten (Gesamtkonzentration der von Niob verschiedenen Elementkomponenten: 0,01 bis 10 Mol/kg, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol/kg) mit einer Monooxypolycarbonsäure vermischt, wobei ein Monooxypolycarbonsäure enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente gebildet wird. Andererseits wird Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure gelöst, um eine wässrige Lösung von Niob-dicarboxylat zu erhalten, die eine Niobkonzentration von 0,01 bis 2 Mol/kg (vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Mol/kg) hat und die erhaltene wässrige Lösung von Niob-dicarboxylat wird mit der vorstehend erhaltenen, eine Monooxypolycarbonsäure enthaltenden wässrigen Mischung von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente gemischt, um somit das wässrige Ausgangsgemisch zu erhalten.

[0061] Wenn das einzige wässrige Gemisch, das die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, alle anderen Elementkomponenten als Niob enthält, kann das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch erhalten werden, indem das einzige wässrige Gemisch, das die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, mit einer Monooxypolycarbonsäure gemischt wird, um ein wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente, das Monooxypolycarbonsäure enthält, zu bilden und danach dieses erhaltene Monooxypolycarbonsäure und Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthaltende wässrige Gemisch mit einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung vermischt wird, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure erhalten wurde. Wenn zwei oder mehr wässrige Gemische verwendet werden, die Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthalten, wobei jedes wässrige Gemisch einen Teil der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält und alle wässrigen Gemische zusammen die Verbindungen von sämtlichen von Niob verschiedenen Elementen enthalten, kann das gewünschte wässrige Ausgangsgemisch erhalten werden, indem ein wässriges Gemisch, das einen Teil der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, mit einer Monooxypolycarbonsäure gemischt wird, um ein Monooxypolycarbonsäure enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente herzustellen und danach das erhaltene wässrige Gemisch, das Monooxypolycarbonsäure und Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, mit einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung (erhalten durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure) und einem oder mehr der wässrigen Gemische, das oder die den Rest der Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente enthält, in einer geeigneten Reihenfolge gemischt wird.

[0062] Vorzugsweise werden die Temperaturen des Vorstehend erwähnten einzigen Gemisches oder der zwei oder mehr wässrigen Gemische und der wässrigen Lösungen im Bereich von 1 bis 80°C, vorteilhafter von 5 bis 70°C und am vorteilhaftesten von 10 bis 60°C gehalten. Es wird außerdem bevorzugt, daß die Temperatur des erhaltenen wässrigen Ausgangsgemisches im Bereich von 1 bis 80°C gehalten wird.

[0063] Als erfindungsgemäß verwendete Dicarbonsäure wird Oxalsäure bevorzugt. Das beim Auflösen der Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure angewendete Molverhältnis von Dicarbonsäure zu Niob beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 und stärker bevorzugt 1 bis 4. Wenn das Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob weniger als 1 oder mehr als 10 beträgt, verursacht der erhaltene Katalysator eine Verminderung der Selektivität für (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure.

[0064] Wie bereits erwähnt, wird Verfahren (a) gegenüber Verfahren (b) bevorzugt.

[0065] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt, daß das wässrige Ausgangsgemisch weiterhin eine Siliciumdioxid-Quelle in einer solchen Menge enthält, daß der Oxidkatalysator zusätzlich einen Siliciumdioxid-Träger umfaßt, auf dem der Oxidkatalysator aufgetragen ist. Es wird bevorzugt, daß der Siliciumdioxid-Träger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, stärker bevorzugt von 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Oxidkatalysator und Siliciumdioxid-Träger vorhanden ist.

[0066] Der prozentuale Gewichtsanteil des Siliciumdioxid-Trägers ist durch die folgende Formel (III) definiert:

$$\text{Gew.-% des Siliciumdioxid-Trägers} = (W2/(W1 + W2)) \times 100 \quad \text{(III)}$$

worin W1 das Gewicht des Oxidkatalysators darstellt, das aus der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und den Oxidationszahlen der in den Ausgangsmaterialien vorliegenden Elementkomponenten errechnet wird, und W2 das Gewicht des Siliciumdioxid-Trägers (SiO₂) darstellt, das aus der Zusammensetzung der Siliciumdioxid-Quelle errechnet wird.

[0067] Nachstehend werden die Verbindungen erläutert, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Quellen für Elementkomponenten des Oxidkatalysators dienen, welche von Niob verschieden sind, d. h. Verbindungen, die als Quellen für Molybdän, Vanadium, mindestens ein Element X aus der aus Antimon und Tellur bestehenden Gruppe und für das

gegebenenfalls vorhandene Element Z verwendet werden.

[0068] Beispiele für Molybdenquellen umfassen Ammoniumheptamolybdat, Molybdänsäure, Molybdänoxychloride, Molybdäntrichloride, Molybdänalkoxide und dergleichen. Unter diesen wird Ammoniumheptamolybdat bevorzugt.

5 [0069] Beispiele für Vanadiumquellen umfassen Ammoniummetavanadat, Vanadium(v)-oxid, Vanadiumoxychloride und Vanadiumalkoxide. Unter diesen werden Ammoniummetavanadat und Vanadium (V)-oxid bevorzugt.

[0070] Beispiele für Antimonquellen umfassen Antimon (III)-oxid, Antimon (IV)-oxid, Antimon (V)-oxid, Metaantimonsäuren (III), Antimonsäuren (V), Ammoniumantimonat (V), Antimon (III)-chlorid, Antimon (III)-oxychlorid, Antimon (III)-nitrat, Antimonalkoxide, Antimonsalze von organischen Säuren, wie Antimontartrat und metallisches Antimon. Unter diesen wird Antimon (III)-oxid bevorzugt.

10 [0071] Beispiele für Tellurquellen umfassen Tellursäure und metallisches Tellur. Unter diesen wird Tellursäure bevorzugt.

[0072] Zu Beispielen für Quellen der Elemente Z gehören Oxalsäuresalze, Hydroxide, Oxide, Nitrate, Acetate, Ammoniumsalze, Carbonate und Alkoxide der Elemente Z.

15 [0073] Wenn beabsichtigt ist, zur Herstellung eines auf einem Siliciumdioxid-Träger aufgetragenen Oxidkatalysators Siliciumdioxid zu verwenden, kann vorteilhaft als Siliciumdioxid-Quelle Kieselsäuresol verwendet werden. Es wird besonders bevorzugt, Kieselsäuresol einzusetzen, das mit Ammoniumionen stabilisiert ist.

[0074] Nachstehend wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Oxidkatalysators speziell erläutert. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die folgenden drei Stufen: eine Stufe zur Bereitstellung eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien (wässriges Ausgangsgemisch) (d. h. eine Stufe, in der ein wässriges Ausgangsgemisch hergestellt wird), eine Stufe zum Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches und eine Stufe, in der das resultierende getrocknete wässrige Ausgangsgemisch kalzinieren wird. Diese Stufen werden nachstehend erläutert, wobei auf spezielle Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens Bezug genommen wird.

25 Stufe der Herstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches

[0075] In Bezug auf die vorstehend erwähnten Verfahren (a) und (b) zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches werden nachstehend deren spezifische Verfahrensweisen beschrieben. In jeder der spezifischen Verfahrensweisen wird als wässrige Lösung einer Niobverbindung eine wässrige Nioboxalat-Lösung verwendet, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Oxalsäurelösung erhalten wird. Außerdem werden in Bezug auf jede der spezifischen Verfahrensweisen der Verfahren (a) und (b) gesonderte Erklärungen für den Fall gegeben, bei dem wässriges Wasserstoffperoxid als Komplexbildendes Mittel verwendet wird (d. h. als die vorstehend erwähnte Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung) und für den Fall, in dem Zitronensäure (d. h. eine Monooxypolycarbonsäure) als Komplexbildendes Mittel verwendet wird.

35 Im Fall der Verwendung von wässrigem Wasserstoffperoxid als Komplexbildner in dem vorerwähnten Verfahren (a)

[0076] Zuerst wird der Fall erläutert, in welchem Te als Element X verwendet wird.

[0077] Durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Oxalsäurelösung wird eine wässrige Lösung von Nioboxalat hergestellt. Das Molverhältnis Oxalsäure/Niob in der wässrigen Lösung von Nioboxalat liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und am stärksten bevorzugt 2 bis 4. Zu der erhaltenen wässrigen Lösung von Nioboxalat wird wässriges Wasserstoffperoxid gegeben, wobei eine wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung erhalten wird. Das Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Niob in der wässrigen Lösung von Niob und Wasserstoffperoxid liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 10, stärker bevorzugt von 0,4 bis 8 und am stärksten bevorzugt von 2 bis 6. Es wird bevorzugt, daß die Temperatur der erhaltenen wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung bei 65°C oder weniger, vorteilhafter bei 50°C oder weniger gehalten wird. Die Niobkonzentration der wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung beträgt vorzugsweise 0,05 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,15 Mol/kg oder mehr.

[0078] Andererseits werden Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure in Wasser gelöst, um eine wässrige Lösung herzustellen. In der so erhaltenen wässrigen Lösung beträgt die Molybdänkonzentration vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, am vorteilhaftesten 0,5 Mol/kg oder mehr. Diese wässrige Lösung wird mit der wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt, um ein wässriges Ausgangsgemisch zu erhalten.

[0079] Als nächstes wird der Fall erläutert, in dem Sb als Element X verwendet wird. Ein wässriges Gemisch, das Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Antimon (III)-oxid enthält, wird bei vorzugsweise 70 bis 100°C einer Umsetzung unterworfen. Das resultierende Gemisch, das Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, wird einer Oxidation mit Hilfe von Luft oder einer Oxidation in einer flüssigen Phase unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oder dergleichen unterworfen, wobei eine wässrige Lösung erhalten wird. Es wird bevorzugt, die Oxidation bis zu einem solchen Ausmaß durchzuführen, bei dem eine Farbänderung des wässrigen Gemisches von dunkelblau nach orange oder braun visuell beobachtet wird. Die Molybdänkonzentration der erhaltenen wässrigen Lösung beträgt vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr. Die erhaltene wässrige Lösung wird auf 10 bis 65°C gekühlt und die erhaltene wässrige Lösung wird mit der wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt, um ein wässriges Ausgangsgemisch zu erhalten.

[0080] Alternativ werden Antimon (III)-oxid und wässriges Wasserstoffperoxid mit einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%) zu einer wässrigen Lösung gegeben, in der Ammoniumheptamolybdat gelöst ist, wonach bei 50 bis 80°C gerührt wird. Zu der erhaltenen wässrigen Lösung wird Ammoniummetavanadat gegeben. Die gebildete wässrige Lösung wird auf 10 bis 65°C gekühlt und danach mit einer wässrigen Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wird.

Der Fall des beschriebenen Verfahrens (b), in welchem wässriges Wasserstoffperoxid als Komplexbildner verwendet wird

[0081] Zunächst wird der Fall erläutert, in dem Te als Element X verwendet wird.

[0082] Eine wässrige Lösung von Nioboxalat wird durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung von Oxalsäure hergestellt. Die Niobkonzentration der wässrigen Lösung von Nioboxalat liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,15 Mol/kg oder mehr.

[0083] Andererseits werden Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure unter Bildung einer wässrigen Lösung in Wasser gelöst. Dann wird zu der erhaltenen wässrigen Lösung wässriges Wasserstoffperoxid zugefügt, wobei eine wässrige, Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung von Molybdän, Vanadium und Tellur erhalten wird. In der so erhaltenen wässrigen Lösung beträgt die Molybdänkonzentration vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr. Die Menge des wässrigen Wasserstoffperoxids wird so gewählt, daß das Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Niob in dem nachstehend beschriebenen Ausgangsgemisch im Bereich von 0,2 bis 10, stärker bevorzugt von 0,4 bis 8 und am stärksten bevorzugt von 2 bis 6 liegt. Die Temperatur der Wasserstoffperoxid enthaltenden wässrigen Lösung von Molybdän, Vanadium und Tellur ist vorzugsweise im Bereich von 1 bis 60°C, stärker bevorzugt von 5 bis 50°C und am stärksten bevorzugt von 10 bis 40°C. Diese Wasserstoffperoxid enthaltende wässrige Lösung von Molybdän, Vanadium und Tellur wird mit der angegebenen wässrigen Nioboxalatlösung gemischt, um ein wässriges Ausgangsgemisch herzustellen.

[0084] Danach wird der Fall erläutert, in dem Sb als Element X verwendet wird. Ein wässriges Gemisch, das Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Antimon (III)-oxid enthält, wird einer Umsetzung, vorzugsweise bei 70 bis 100°C, unterworfen. Das resultierende Gemisch, das Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, wird einer Oxidation mit Hilfe von Luft oder einer Flüssigphasen-Oxidation unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oder dergleichen unterworfen, wobei eine wässrige Lösung erhalten wird. Vorzugsweise wird die Oxidation bis zu einem solchen Ausmaß durchgeführt, daß visuell eine Farbänderung des wässrigen Gemisches von dunkelblau nach orange oder braun beobachtet wird. Alternativ kann diese Molybdän, Vanadium und Antimon enthaltende wässrige Lösung wie folgt erhalten werden. Zu einer wässrigen Lösung, die Ammoniumheptamolybdat gelöst enthält, werden Antimon (III)-oxid und wässriges Wasserstoffperoxid gegeben, wonach bei 50 bis 80°C gerührt wird. Zu der resultierenden wässrigen Lösung wird Ammoniummetavanadat gegeben, wobei eine wässrige Lösung gebildet wird, die Molybdän, Vanadium und Antimon enthält. Die Molybdänkonzentration der resultierenden wässrigen Lösung, die Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, beträgt vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr.

[0085] Zu der so erhaltenen wässrigen Lösung, die Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, wird wässriges Wasserstoffperoxid gegeben, um eine wässrige Lösung von Molybdän, Vanadium und Antimon mit einem Gehalt an Wasserstoffperoxid herzustellen. Die Temperatur der Molybdän, Vanadium und Antimon enthaltenden wässrigen Lösung zum Zeitpunkt der Zugabe von Wasserstoffperoxid liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 60°C, stärker bevorzugt von 5 bis 50°C und am stärksten bevorzugt von 10 bis 40°C. Das Wasserstoffperoxid wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Niob in dem nachstehend beschriebenen wässrigen Ausgangsgemisch vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 10, stärker bevorzugt von 0,4 bis 8 und am stärksten bevorzugt von 2 bis 6 liegt.

[0086] Wenn die Oxidation des Molybdän, Vanadium und Antimon (Sb) enthaltenden Gemisches bei 1 bis 40°C in der flüssigen Phase durchgeführt wird, wobei wässriges Wasserstoffperoxid in einer solchen Menge verwendet wird, bei dem das Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Sb vorzugsweise im Bereich von 2,5 bis 12,5, stärker bevorzugt 3 bis 10 und am stärksten bevorzugt von 4 bis 8 ist, kann selbst dann die wässrige Lösung von Molybdän, Vanadium und Antimon, die Wasserstoffperoxid enthält, erhalten werden, wenn die Zugabe von Wasserstoffperoxid als Komplexbildner weggelassen wird. Die wässrige Molybdän, Vanadium und Antimon enthaltende Lösung, die Wasserstoffperoxid enthält, wird mit der vorstehend erwähnten wässrigen Nioboxalatlösung gemischt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wird.

[0087] Wie vorstehend im Zusammenhang mit dem Stand der Technik beschrieben wurde, wird in den nicht geprüften offengelegten japanischen Patentanmeldungen 2000-70714, 11-285636 und 11-226408 angegeben, daß während der Herstellung eines Oxidkatalysators die Ausfällung einer Niobverbindung aufgetreten ist. Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin liegt, daß die verwendete Menge von Wasserstoffperoxid zu klein ist, so daß das meiste Wasserstoffperoxid für die Oxidation der Elementkomponenten, die jeweils eine niedrigere Oxidationszahl haben, verbraucht wird oder daß die Temperatur des die Elementkomponenten enthaltenden wässrigen Ausgangsgemisches hoch ist (d. h. eine Temperatur, bei der das Sieden des Ausgangsgemisches stattfindet oder eine Temperatur von 70°C) so daß Wasserstoffperoxid zersetzt wird.

[0088] Wenn beabsichtigt ist, einen auf einem Siliciumdioxid-Träger aufgetragenen Oxidkatalysator herzustellen, kann ein Kieselsäuresol zu jedem Zeitpunkt während der vorstehend beschriebenen Verfahren zugesetzt werden, um ein Kieselsäuresol enthaltendes wässriges Ausgangsgemisch zu erhalten.

[0089] Wenn beabsichtigt ist, einen Oxidkatalysator herzustellen, der das Element Z als Wahlkomponente enthält, kann eine das Element Z enthaltende Verbindung zu jedem Zeitpunkt während der vorstehend beschriebenen Verfahren zugegeben werden, um ein wässriges Ausgangsgemisch herzustellen, welches das Element Z enthält.

Der Fall, in dem in dem vorstehend angegebenen Verfahren (a) Zitronensäure als Komplexbildner verwendet wird

[0090] Zunächst wird der Fall erläutert, in dem Te als Element X verwendet wird.

[0091] Eine wässrige Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure wird entweder mit Hilfe einer Methode hergestellt, bei der Niobsäure in einer wässrigen Oxalsäurelösung gelöst wird und danach Zitronensäure zugesetzt wird, oder mit Hilfe einer Methode, bei der Niobsäure in einer wässrigen Lösung eines Gemisches von Oxalsäure und Zitronensäure gelöst wird. In der wässrigen Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure ist das Molverhältnis Oxalsäure/Niob im allgemeinen im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 und stärker bevorzugt 1 bis 4 und das Molverhältnis

Zitronensäure/Niob vorzugsweise bei 0,2 bis 10, stärker bevorzugt 0,4 bis 6. Vorzugsweise wird die Temperatur der erhaltenen wässrigen Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure bei 1 bis 80°C, vorteilhaft bei 1 bis 60°C gehalten. Die Niobkonzentration der wässrigen Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure beträgt vorzugsweise 0,05 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,15 Mol/kg oder mehr.

5 [0092] Andererseits werden Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure in Wasser unter Bildung einer wässrigen Lösung gelöst. In der erhaltenen wässrigen Lösung ist die Molybdätkonzentration vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr. Diese wässrige Lösung wird mit der wässrigen Niob-Oxalsäure-zitronensäure-Lösung vermischt, um ein wässriges Ausgangsgemisch zu erhalten.

10 [0093] Nachfolgend wird der Fall erläutert, in dem Sb als Element X verwendet wird. Ein wässriges Gemisch, das Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Antimon (III)-oxid enthält, wird vorzugsweise bei 70 bis 100°C umgesetzt. Das resultierende Gemisch, das Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, wird mit Hilfe von Luft oxidiert oder einer Flüssigphasen-Oxidation unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oder dergleichen unterworfen, wobei eine wässrige Lösung gebildet wird. Vorzugsweise wird die Oxidation so weit durchgeführt, daß visuell eine Farbänderung des wässrigen Gemisches von dunkelblau nach orange oder braun beobachtet wird. Die Molybdätkonzentration der resultierenden wässrigen Lösung beträgt vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder darüber, am stärksten bevorzugt 0,5 Mol/kg oder darüber. Die erhaltene wässrige Lösung wird auf 10 bis 65°C gekühlt und die resultierende Lösung wird mit der wässrigen Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure vermischt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wird.

20 [0094] Alternativ werden Antimon (III)-oxid und wässriges Wasserstoffperoxid mit einer Wasserstoffperoxid-Konzentration von 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%) zu einer wässrigen Lösung gegeben, in der Ammoniumheptamolybdat gelöst ist, wonach bei 50 bis 80°C gerührt wird. Zu der erhaltenen wässrigen Lösung wird Ammoniummetavanadat zugefügt. Die resultierende Lösung wird auf 10 bis 65°C gekühlt und dann mit der wässrigen Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure vermischt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wird.

25 Der Fall, in dem Zitronensäure bei dem vorstehend erwähnten Verfahren (b) als Komplexbildner verwendet wird

[0095] Zuerst wird der Fall erläutert, in dem Te als Element X eingesetzt wird.

30 [0096] Eine wässrige Lösung von Nioboxalat wird durch Auflösen einer Niobsäure in einer wässrigen Oxalsäurelösung hergestellt. Die Niobkonzentration der wässrigen Nioboxalatlösung ist im allgemeinen im Bereich von 0,05 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,15 Mol/kg oder mehr.

35 [0097] Andererseits werden Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure unter Bildung einer wässrigen Lösung in Wasser gelöst. Dann wird zu der erhaltenen wässrigen Lösung Zitronensäure zugesetzt, wobei eine Zitronensäure enthaltende wässrige Lösung von Molybdän, Vanadium und Tellur gebildet wird. In der erhaltenen wässrigen Lösung beträgt die Molybdätkonzentration vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr. Die Menge der Zitronensäure wird in geeigneter Weise so ausgewählt, daß das Molverhältnis Zitronensäure/Niob in dem nachstehend beschriebenen wässrigen Ausgangsgemisch im Bereich von 0,2 bis 10, vorzugsweise 0,4 bis 6 liegt. Die Temperatur der Zitronensäure enthaltenden wässrigen Molybdän-Vanadium-Tellur-Lösung ist vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80°C, stärker bevorzugt von 5 bis 70°C und am stärksten bevorzugt von 10 bis 60°C. Diese wässrige, Zitronensäure enthaltende Lösung von Molybdän, Vanadium und Tellur wird mit der vorstehend erhaltenen wässrigen Nioboxalatlösung vermischt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wird.

40 [0098] Anschließend wird der Fall erklärt, in dem Sb als Element X verwendet wird. Ein wässriges Gemisch, das Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Antimon (III)-oxid enthält, wird einer Reaktion, vorzugsweise bei 70 bis 100°C unterworfen. Das gebildete Gemisch, das Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, wird mit Hilfe von Luft oxidiert oder einer Flüssigphasenoxidation mit Hilfe von Wasserstoffperoxid oder dergleichen unterworfen, wobei eine wässrige Lösung gebildet wird. Vorzugsweise wird die Oxidation so weit durchgeführt, bis visuell eine Farbänderung des wässrigen Gemisches von dunkelblau nach orange oder braun beobachtet wird. Alternativ kann eine solche Molybdän, Vanadium und Antimon enthaltende wässrige Lösung wie folgt erhalten werden. Zu einer wässrigen Lösung, in der Ammoniumheptamolybdat gelöst ist, werden Antimon (III)-oxid und wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt, wonach bei 50 bis 80°C gerührt wird. Zu der resultierenden wässrigen Lösung wird Ammoniummetavanadat gegeben, wobei eine wässrige Lösung erhalten wird, die Molybdän, Vanadium und Antimon enthält. Die Molybdätkonzentration der resultierenden wässrigen Lösung, die Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, beträgt vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr.

50 [0099] Zu der so erhaltenen wässrigen Lösung, die Molybdän, Vanadium und Antimon enthält, wird Zitronensäure gegeben, wobei eine Zitronensäure enthaltende wässrige Molybdän-Vanadium-Antimon-Lösung gebildet wird. Die Temperatur der Molybdän, Vanadium und Antimon enthaltenden wässrigen Lösung zum Zeitpunkt der Zugabe von Zitronensäure ist vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80°C, stärker bevorzugt von 5 bis 70°C und am meisten bevorzugt von 10 bis 60°C. Die Menge der Zitronensäure wird in geeigneter Weise so ausgewählt, daß das Molverhältnis Zitronensäure/Niob in dem nachstehend beschriebenen wässrigen Ausgangsgemisch im Bereich von 0,2 bis 10, vorzugsweise 0,4 bis 6 liegt.

60 [0100] Die so erhaltene, Zitronensäure enthaltende wässrige Molybdän-Vanadium-Antimon-Lösung wird mit der vorstehend erhaltenen wässrigen Nioboxalatlösung vermischt, um das wässrige Ausgangsgemisch herzustellen.

[0101] Wenn beabsichtigt ist, einen auf einen Siliciumdioxidträger aufgetragenen Oxidkatalysator herzustellen, kann ein Kieselsäuresol zu jedem Zeitpunkt während des vorstehend beschriebenen Verfahrens zugesetzt werden, um ein Kieselsäuresol enthaltendes wässriges Ausgangsgemisch herzustellen.

65 [0102] Wenn beabsichtigt ist, einen Oxidkatalysator herzustellen, der als Wahlkomponente das Element Z enthält, kann zu jedem Zeitpunkt während der vorstehend beschriebenen Verfahrensschritte eine Verbindung zugesetzt werden, die das Element Z enthält, wodurch ein wässriges Ausgangsgemisch mit einem Gehalt an dem Element Z gebildet wird.

Trocknungsstufe

[0103] Das wie vorstehend erhaltene wässrige Ausgangsgemisch wird durch Sprühtrocknen oder durch Verdampfungstrocknung getrocknet, wobei ein trockenes Pulver erhalten wird. Das Sprühtrocknen kann unter Zentrifugieren, unter Verwendung einer Düse mit Zweiphasenströmung oder mit Hilfe einer Hochdruck-Düse durchgeführt werden. Als Wärmequelle für die Trocknung wird vorzugsweise durch Dampf erhitze Luft, eine elektrische Heizvorrichtung und dergleichen verwendet. Vorzugsweise beträgt die Temperatur der erhitzten Luft am Eintritt in den Trocknungsbereich 150 bis 300°C. Das Sprühtrocknen kann bequem auch durch Sprühen des wässrigen Ausgangsgemisches auf eine Eisenplatte erfolgen, die auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erhitzt ist.

Kalzinierstufe

[0104] In der Kalzinierstufe wird das in der Trocknungsstufe gebildete getrocknete Pulver kalziiert, um einen Oxidkatalysator herzustellen. Die Kalzinierung kann unter Verwendung eines Ofens, wie eines Drehrohrofens, eines Tunnelofens, eines Muffelofens oder eines Fluidbettrofens durchgeführt werden. Die Kalzinierung erfolgt in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie gasförmigem Stickstoff, die im wesentlichen von Sauerstoff frei ist oder alternativ in einer oxidierenden Gas enthaltenden Atmosphäre (wie einem Sauerstoff enthaltenden Gas) in Kombination mit einem reduzierenden Gas (wie einer gasförmigen organischen Verbindung (z. B. Propan oder Isobutan) oder gasförmigem Ammoniak). Die Kalzinierung wird vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre, wie gasförmigem Stickstoff, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, stärker bevorzugt in einem Inertgasstrom, bei einer Temperatur von 400 bis 700°C, vorzugsweise 570 bis 670°C, durchgeführt. Die Dauer der Kalzinierung beträgt im allgemeinen 0,5 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden. Es wird bevorzugt, daß die Sauerstoffkonzentration in dem vorstehend erwähnten Inertgas 1000 ppm oder weniger, stärker bevorzugt 100 ppm oder weniger beträgt, gemessen mit Hilfe von Gaschromatographie oder mit Hilfe einer Analysevorrichtung für Sauerstoffspuren. Die Kalzinierung kann wiederholt erfolgen. Vor dem Kalzinieren kann das getrocknete Pulver einer Vorkalzinierung in einer Atmosphäre von Luft oder unter einem Luftstrom bei 200 bis 420°C, vorzugsweise 250 bis 350°C während 10 Minuten bis 5 Stunden unterworfen werden. Der durch die Kalzinierung erhaltene Katalysator kann einer weiteren Kalzinierung in einer Atmosphäre von Luft bei einer Temperatur von 200 bis 400°C während 5 Minuten bis 5 Stunden unterworfen werden.

Ammonoxidation und Oxidation von Propan oder Isobutan in Gegenwart des Oxidkatalysators

[0105] Der in der vorstehend erläuterten Weise hergestellte Oxidkatalysator kann als Katalysator zur Herstellung von (Meth)acrylnitril durch Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase verwendet werden. Der Oxidkatalysator kann auch als Katalysator zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase eingesetzt werden. Vorzugsweise wird der Oxidkatalysator als Katalysator zur Herstellung von (Meth)acrylnitril, stärker bevorzugt als Katalysator zur Herstellung von Acrylnitril, verwendet.

[0106] Propan oder Isobutan, die zur Herstellung von (Meth)acrylsäure verwendet werden, und Propan oder Isobutan und Ammoniak, die zur Herstellung von (Meth)acrylnitril eingesetzt werden, müssen keine sehr hohe Reinheit besitzen, sondern können von technischer Qualität sein.

[0107] Beispiele für Quellen von molekularem Sauerstoff, der in das Reaktionssystem eingeleitet wird, umfassen Luft, sauerstoffreiche Luft und reinen Sauerstoff. Eine derartige Quelle für molekularen Sauerstoff kann außerdem mit Dampf, Helium, Argon, Kohlendioxid, Stickstoff oder dergleichen verdünnt sein.

[0108] Im Fall der Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase ist das Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan für die Ammonoxidation im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,2. Das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan in der Ammonoxidation ist im allgemeinen im Bereich von 0,2 bis 6, vorzugsweise 0,4 bis 4.

[0109] Im Fall einer Gasphasen-Oxidationsreaktion ist das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan, das für die Oxidation angewendet wird, im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5. Es wird bevorzugt, in das Reaktionssystem Dampf einzuleiten. Das für die Oxidation angewendete Molverhältnis von Wasserdampf zu Propan oder Isobutan ist im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 70, vorzugsweise 0,5 bis 40.

[0110] Sowohl bei der Ammonoxidation in der Gasphase, als auch der Oxidationsreaktion in der Gasphase liegt der Reaktionsdruck im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1 MPa, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 MPa, angegeben als absoluter Druck.

[0111] Sowohl bei der Ammonoxidation in der Gasphase als auch der Oxidationsreaktion in der Gasphase liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen im Bereich von 300 bis 600°C, vorzugsweise 380 bis 470°C.

[0112] Bei der Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase sowie auch der Oxidationsreaktion in der Gasphase liegt die Dauer des Kontakts (Kontaktzeit) zwischen dem gasförmigen Einsatzmaterial und dem Katalysator im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 30 (g · sec/ml), vorzugsweise von 0,5 bis 10 (g · sec/ml). Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kontaktzeit durch die folgende Formel bestimmt:

$$\text{Kontaktzeit (g} \cdot \text{sec/ml)} = \frac{W}{F} \times 60 \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P + 0,101}{0,101}$$

worin:

W das Gewicht (g) des in dem Reaktor enthaltenen Katalysators darstellt,

F die Fließrate (ml/min.) des gasförmigen Einsatzmaterials bedeutet,

T die Reaktionstemperatur (°C) und

P den Reaktionsdruck (MPa) (Manometerdruck) darstellt.

[0113] Sowohl die Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase, als auch die Oxidation in der Gasphase kann in einem konventionellen Reaktor, wie einem Festbettreaktor, einem Fluidbettreaktor oder einem Fließbettreaktor, vorzugsweise in einem Fluidbettreaktor, durchgeführt werden. Die Art der Reaktion kann entweder in einem einfachen Durchgang oder mit Kreislaufführung vorgenommen werden.

BESTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

[0114] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, die jedoch den Bereich der Erfindung nicht beschränken sollen.

[0115] In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Ergebnisse der Oxidation und Ammonoxidation anhand der Umwandlung (%) von Propan, der Selektivität (%) für Acrylnitril, der Raum-Zeit-Ausbeute ($\mu\text{Mol}/((\text{g} \cdot \text{sec}/\text{ml}) \cdot \text{g})$) von Acrylnitril, der Selektivität (%) für Acrylsäure und der Raum-Zeit-Ausbeute ($\mu\text{Mol}/((\text{g} \cdot \text{sec}/\text{ml}) \cdot \text{g})$) von Acrylsäure bewertet, die jeweils in folgender Weise definiert sind:

Umwandlung (%) von Propan =

$$\frac{\text{umgesetzte Mol Propan}}{\text{zugeführte Mol Propan}} \times 100$$

Selektivität (%) für Acrylnitril :

$$\frac{\text{gebildete Mol Acrylnitril}}{\text{umgesetzte Mol Propan}} \times 100$$

Raum-Zeit-Ausbeute ($\mu\text{Mol}/((\text{g} \cdot \text{sec}/\text{ml}) \cdot \text{g})$) von Acrylnitril =

$$\frac{\mu\text{Mol gebildetes Acrylnitril}}{\text{Kontaktzeit (g} \cdot \text{sec}/\text{ml}) \times \text{Gewicht des Katalysators (g)}}$$

Selektivität (%) für Acrylsäure =

$$\frac{\text{gebildete Mol Acrylsäure}}{\text{umgesetzte Mol Propan}} \times 100$$

Raum-Zeit-Geschwindigkeit ($\mu\text{Mol}/((\text{g} \cdot \text{sec}/\text{ml}) \cdot \text{g})$) von Acrylsäure =

$$\frac{\text{gebildete } \mu\text{Mol Acrylsäure}}{\text{Kontaktzeit (g} \cdot \text{sec}/\text{ml}) \times \text{Gewicht des Katalysators (g)}}$$

Beispiel 1

Herstellung eines Katalysators

[0116] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,20}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0117] Zu 1000 g Wasser wurden 250 g Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 51,3 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 41,3 g Antimon (III)-oxid (Sb_2O_3) gegeben und das erhaltene Gemisch wurde während zwei Stunden einer Reaktion unter Rückfluß in einem Ölbad an der Luft bei 100°C unterworfen, wonach auf 50°C abgekühlt wurde. Anschließend wurden zu dem gebildeten Reaktionsgemisch 654 g Kieselsäuresol mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 Gew.-% gegeben, wonach eine Stunde lang gerührt wurde. Zu dem gebildeten Gemisch wurden dann weiterhin 193 g 5 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt und das resultierende Gemisch wurde eine Stunde bei 50°C gerührt, um eine Oxidationsbehandlung vorzunehmen, wobei ein wässriges Gemisch (a_1) erhalten wurde. Durch die Oxidationsbehandlung änderte sich die Farbe des Gemisches von dunkelblau nach braun.

[0118] Andererseits wurden zu 120 g Wasser 12,4 g Niobsäure (Nb_2O_5 -Gehalt: 76 Gew.-%) und 24,1 g Oxalsäuredihydrat $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ gegeben und das resultierende Gemisch wurde auf 60°C erhitzt, während gerührt wurde, um die Niobsäure und das Oxalsäuredihydrat in Wasser zu lösen, wonach auf 30°C abgekühlt wurde, um eine wässrige Niob-Oxalsäure-Lösung zu erhalten. Zu der erhaltenen wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung wurden 96,3 g 5 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt, wobei eine wässrige Niob-wasserstoffperoxid-Lösung erhalten wurde.

[0119] Die so erhaltene wässrige Lösung von Niob und Wasserstoffperoxid wurde zu dem vorstehend erhaltenen wässrigen Gemisch (a_1) gegeben und das erhaltene Gemisch wurde 30 Minuten an der Luft bei 50°C gerührt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wurde. 10 g des wässrigen Ausgangsgemisches wurden entnommen und mit Hilfe eines Membranfilters (hergestellt und verkauft von Advantec Toyo, Japan, PTFE, Porendurchmesser: 0,2 µm, vor dem Gebrauch wurde das Filter in Ethanol getaucht und dann mit Wasser gewaschen) unter Druck filtriert, wodurch das entnommene wässrige Ausgangsgemisch in eine wässrige Lösungsphase und eine Niederschlagsphase getrennt wurde. Die Menge der Nb-Atome in der wässrigen Lösungsphase (d. h. der Wert von S1) wurde durch ICP-emissionsspektroskopische Analyse (mit Hilfe des Emissionsspektrometers "Rigaku JY138 ULTRACE", hergestellt und verkauft von Rigaku Corporation, Japan) bestimmt, wobei für S1 70,9 mMol festgestellt wurden. Andererseits wurde die vorstehend beschriebene Verfahrensweise zur Herstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches wiederholt, mit der Abänderung; daß anstelle der 96,3 g des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxid 91,5 g Wasser zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung zugefügt wurden, um eine Referenzprobe eines wässrigen Ausgangsgemisches zu erhalten. Von der erhaltenen Referenzprobe eines wässrigen Ausgangsgemisches wurde die wässrige Lösungsphase abgetrennt und die Menge der Nb-Atome in der wässrigen Lösungsphase (d. h. der Wert von S2) wurde mit Hilfe der gleichen Methode, wie sie oben erwähnt ist, bestimmt. Es wurde gefunden, daß S2 3,7 mMol betrug. Anhand der Menge der verwendeten Niobverbindung wurde S3 mit 70,9 mMol festgestellt. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde aus S1, S2 und S3 mit Hilfe der Formel (II) errechnet, wobei gefunden wurde, daß $R = 100 \text{ Mol.-%}$ (R wurde durch Berechnen der Formel: $(70,9 - 3,7)/(70,9 - 3,7) \times 100$) erhalten. (S1, S2, S3 und R sind wie vorstehend definiert, was auch für die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele zutrifft).

[0120] Das erhaltene wässrige Ausgangsgemisch wurde mit Hilfe einer Sprühtrocknungsvorrichtung des Zentrifugal-Typs der Sprühtrocknung unterworfen, wobei die Eintrittstemperatur des Trockners der Sprühtrocknungsvorrichtung 230°C und dessen Austrittstemperatur 120°C betrug, wobei ein getrocknetes Pulver aus kugeligen Teilchen erhalten wurde. 100 g des erhaltenen getrockneten Pulvers wurden in einen Quarzbehälter gegeben und in einem bei 630°C gehaltenen Ofen 2 Stunden unter einem Stickstoffstrom bei einer Fließrate von 600 ml/min. kalziniert, wobei der Quarzbehälter gedreht wurde. Dabei wurde ein Oxidkatalysator hergestellt. Die Sauerstoffkonzentration des für die Kalzinierung verwendeten gasförmigen Stickstoffes wurde mit Hilfe eines Analysegeräts für Sauerstoffspuren (Modell 306WA, hergestellt und verkauft von Teledyne Analytical Instruments, USA) bestimmt, wobei gefunden wurde, daß die Sauerstoffkonzentration des gasförmigen Stickstoffs 1 ppm betrug. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Faktoren des Verfahrens zur Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0121] 0,35 g des erhaltenen Oxidkatalysators ($W = 0,35 \text{ g}$) wurde in einem Reaktionsrohr des Festbett-Typs mit einem Innendurchmesser von 4 mm angeordnet. Ein gasförmiges Beschickungsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium von 1 : 0,7 : 1,7 : 5,3 wurde mit einer Fließrate (F) von 7,0 (ml/min.) in das Reaktionsrohr eingeleitet. Die Reaktionstemperatur (T) war 420°C und der Reaktionsdruck (P) war 0 MPa, angegeben als Manometerdruck. Die Kontaktzeit zwischen dem Oxidkatalysator und dem gasförmigen Beschickungsgemisch betrug 1,2 (g · sec/ml). Die Kontaktzeit wurde durch folgende Formel erhalten:

$$\text{Kontaktzeit} = \frac{W}{F} \times 60 \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P + 0,101}{0,101}$$

[0122] Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe eines on-line-Gaschromatographie-Geräts analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

Herstellung eines Katalysators

[0123] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids, die zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung zugesetzt wurde, von 96,3 g in 48,2 g abgeändert wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 35,5 mMol, S2 = 3,6 mMol und S3 = 70,9 mMol, so daß

R zu 47 Mol-% festgestellt wurde. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0124] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 5,2 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 1,6 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

Herstellung eines Katalysators

[0125] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte praktisch in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß vor der Verwendung des wässrigen Gemisches (a_1) das wässrige Gemisch (a_1) auf 30°C abgekühlt wurde und daß dann 144 g 5%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden und daß aber zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung 5%iges Wasserstoffperoxid nicht zugesetzt wurde.

[0126] Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß $S_1 = 70,9$ mMol, $S_2 = 3,8$ mMol und $S_3 = 70,9$ mMol, so daß R zu 100 Mol-% festgestellt wurde. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0127] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 7,5 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 1,1 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung eines Katalysators

[0128] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung wässriges Wasserstoffperoxid nicht zugesetzt wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß $S_1 = 3,6$ mMol, $S_2 = 3,6$ mMol und $S_3 = 70,9$ mMol, so daß R zu 0 Mol-% festgestellt wurde. (In diesem Vergleichsbeispiel ist $S_2 = S_1$). Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0129] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 4,0 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 2,1 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung eines Katalysators

[0130] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 3, mit der Ausnahme, daß das wässrige Gemisch (a_1) vor seiner Verwendung auf 70°C erhitzt wurde, wonach 144 g 5 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden und 1 Stunde gerührt wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß $S_1 = 3,6$ mMol, $S_2 = 3,6$ mMol und $S_3 = 70,9$ mMol, so daß festgestellt wurde, daß R 0 Mol-% betrug. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0131] Tabelle 1 zeigt, daß in den Beispielen 1 bis 3 die Menge der wasserlöslichen Nb-Atome (d. h. S_1) bemerkenswert hoch war, im Vergleich zu der in Vergleichsbeispielen 1 und 2.

Ammonoxidation von Propan

[0132] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 4,0 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 2,1 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 4

Herstellung eines Katalysators

[0133] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,17}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0134] 250 g Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ wurden in 1000 g Wasser gelöst, wobei eine wässrige Lösung erhalten wurde. Zu der erhaltenen wässrigen Lösung wurden 35,1 g Antimon (III)-oxid (Sb_2O_3) und 164 g 5 gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid gegeben, wonach 2 Stunden bei einer Temperatur von 60 bis 80°C gerührt wurde, um somit eine wässrige Lösung herzustellen. Zu der erhaltenen wässrigen Lösung wurden 51,3 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) gegeben, wonach 15 Minuten gerührt wurde, um eine wässrige Lösung zu bilden. Die erhaltene wässrige Lösung wurde auf 50°C abgekühlt und zu der gekühlten wässrigen Lösung wurden 640 g Kieselsäuresol mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 Gew.-% gegeben, um ein wässriges Gemisch (a_2) herzustellen.

[0135] Andererseits wurden 12,4 g Niobsäure (Nb_2O_5 -Gehalt: 76 Gew.-%) und 24,1 g Oxalsäure-dihydrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 120 g Wasser gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, um die Niobsäure und das Oxalsäure-dihydrat in Wasser zu lösen, wonach auf 30°C gekühlt wurde, und so eine wässrige Niob-Oxalsäure-Lösung erhalten wurde. Zu der erhaltenen wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung wurden 96,3 g 5 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt, wobei eine wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung gebildet wurde. Die so erhaltene wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung wurde zu dem wie oben hergestellten wässrigen Gemisch (a_2) gegeben und das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten an der Luft bei 50°C gerührt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wurde.

[0136] Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß $S1 = 70,9$ mMol, $S2 = 3,7$ mMol und $S3 = 70,9$ mMol, so daß R mit 100 Mol-% festgestellt wurde.

[0137] Das erhaltene wässrige Ausgangsgemisch wurde mit Hilfe einer Sprühtrocknungs-Vorrichtung des Zentrifugaltyps bei einer Eintrittstemperatur und einer Austrittstemperatur der Sprühtrocknungsvorrichtung von 230°C bzw. 120°C dem Sprühtrocknen unterworfen, wobei ein aus kugeligen Teilchen bestehendes getrocknetes Pulver erhalten wurde. 100 g des erhaltenen getrockneten Pulvers wurden in einen Quarzbehälter gegeben und in einem Ofen bei 630°C 2 Stunden lang unter einem Stickstoffstrom einer Fließrate von 600 ml/min. kalziniert, während der Quarzbehälter rotierte, um somit einen Oxidkatalysator herzustellen.

Ammonoxidation von Propan

[0138] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde eine Ammonoxidationsreaktion in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

Herstellung eines Katalysators

[0139] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 4, mit der Ausnahme, daß zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung wässriges Wasserstoffperoxid nicht zugesetzt wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß $S1 = 3,6$ mMol, $S2 = 3,6$ mMol und $S3 = 70,9$ mMol, so daß R als 0 Mol-% festgestellt würde. (In diesem Vergleichsbeispiel ist $S2 = S1$). Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens zur Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0140] Tabelle 1 zeigt, daß in Beispiel 4 die Menge der wasserlöslichen Nb-Atome (d. h. $S1$) äußerst hoch war im Vergleich mit der in Vergleichsbeispiel 3.

Ammonoxidation von Propan

[0141] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 4,0 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 2,1 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

Herstellung eines Katalysators

[0142] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_n$ wurde wie folgt hergestellt.

[0143] 39,0 g Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 8,53 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 11,16 g Tellursäure (H_6TeO_6) wurden in 160 g Wasser gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, um die Verbindungen in dem Wasser zu lösen, wonach auf 30°C gekühlt wurde, wobei ein wässriges Gemisch (a_3) erhalten wurde.

[0144] Andererseits wurden 4,25 g Niobsäure (Nb_2O_5 -Gehalt: 76 Gew.-%) und 8,27 g Oxalsäure-dihydrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 50 g Wasser gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, um die Niobsäure und das Oxalsäuredihydrat in dem Wasser zu lösen, wonach auf 30°C gekühlt wurde und somit eine wässrige

Niob-Oxalsäure-Lösung erhalten wurde. Zu der so erhaltenen wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung wurden 41,3 g 5 gew.-%iges Wasserstoffperoxid gegeben, um eine wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung herzustellen. Die so erhaltene wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung wurde zu dem vorstehend erhaltenen wässrigen Gemisch (a₃) gegeben und das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten gerührt, um ein wässriges Ausgangsgemisch herzustellen. Das

5 Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 24,3 mMol, S2 = 0,8 mMol und S3 = 24,3 mMol, so daß R als 100 Mol-% festgestellt wurde.
 [0145] Das erhaltene wässrige Ausgangsgemisch wurde auf eine teflonbeschichtete Stahlplatte mit einer Temperatur von 140°C gesprüht, wobei ein getrocknetes Pulver erhalten wurde. 25 g des erhaltenen getrockneten Pulvers wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und 2 Stunden unter einem Stickstoffstrom mit einer
 10 Fließrate von 1000 ml/min. bei 600°C kalzinieren, wobei ein Oxidkatalysator erhalten wurde. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

15 [0146] 0,30 g des erhaltenen Oxidkatalysators (W = 0,30 g) wurde in ein Reaktionsrohr des Festbett-Typs mit einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt. Ein gasförmiges Beschickungsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium von 1 : 1,2 : 3,0 : 14,8 wurde in einer Fließrate (F) von 9,0 (ml/min.) in das Reaktionsrohr geleitet. Die Reaktionstemperatur (T) betrug 420°C, der Reaktionsdruck (P) war 0 MPa, angegeben als Manometerdruck, und die Kontaktzeit betrug 0,79 (g · sec/ml).

20 [0147] Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe einer on-line Gaschromatographie-Vorrichtung analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

Herstellung eines Katalysators

25 [0148] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 5, mit der Ausnahme, daß zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung kein wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 30 0,7 mMol, S2 = 0,7 mMol und S3 = 24,3 mMol, so daß R 0 Mol-% betrug (in diesem Vergleichsbeispiel ist S2 = S1).

[0149] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0150] Tabelle 1 zeigt, daß in Beispiel 5 die Menge der wasserlöslichen Nb-Atome (d. h. S1) bemerkenswert hoch ist, im Vergleich mit der in Vergleichsbeispiel 4.

35

Ammonoxidation von Propan

[0151] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 6,0 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 1,2 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

40

Beispiel 6

Herstellung eines Katalysators

[0152] Ein Oxidkatalysator der Formel:
 $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

50 [0153] 164,31 g Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 36,05 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 47,01 g Tellursäure (H_6TeO_6) wurden in 720 g Wasser gegeben und das erhaltene Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, um diese Verbindungen in dem Wasser zu lösen, wobei ein wässriges Gemisch (a₄) erhalten wurde.

[0154] Andererseits wurden 19,53 g Niobsäure $(\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ Gehalt: } 76,6 \text{ Gew.-%})$ und 38,0 g Oxalsäure-dihydrat $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ in 170 g Wasser gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, um die Niobsäure und das Oxalsäure-dihydrat in dem Wasser zu lösen, wonach auf 30°C gekühlt wurde, um so eine wässrige
 55 Niob-Oxalsäure-Lösung herzustellen. Zu der erhaltenen wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung wurden 167,2 g 5 gew.-%iges Wasserstoffperoxid gegeben, wobei eine wässrige Niob-Wasserstoffperoxid-Lösung erhalten wurde.

[0155] Zu dem vorstehend erhaltenen wässrigen Gemisch (a₄) wurden 286 g Kieselsäuresol mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 Gew.-% unter Rühren gegeben, wonach auf 30°C gekühlt wurde. Zu dem resultierenden Gemisch wurde die vorstehend hergestellte wässrige Lösung von Niob und Wasserstoffperoxid zugefügt, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch erhalten wurde.

60

[0156] Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 113 mMol, S2 = 3,9 mMol und S3 = 113 mMol, so daß festgestellt wurde, daß R 100 Mol-% betrug.

[0157] Das erhaltene wässrige Ausgangsgemisch wurde dem Sprühtrocknen mit Hilfe einer Sprühtrocknungsvorrichtung des Zentrifugal-Typs unterworfen, wobei die Eintrittstemperatur und die Austrittstemperatur des Trockners der Sprühtrocknungsvorrichtung 240°C bzw. 145°C betragen, um ein getrocknetes Pulver aus kugelförmigen Teilchen herzustellen. Das erhaltene getrocknete Pulver wurde 2 Stunden an der Luft bei 240°C vorkalzinieren, wobei ein Katalysatorvorläufer erhalten wurde. Der erhaltene Katalysatorvorläufer wurde unter im wesentlichen den gleichen Kalzinierungsbedingungen wie in Beispiel 1 kalzinieren, mit der Ausnahme, daß die Kalzinierungstemperatur in 600°C abgeändert wurde,

65

wobei ein Oxidkatalysator erhalten wurde. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0158] 45 g des erhaltenen Oxidkatalysators wurden in ein Fluidbett-Reaktionsrohr aus Vycor-Glas mit einem Innendurchmesser von 25 mm gefüllt. Ein gasförmiges Beschickungsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium von 1 : 1,2 : 3 : 12 wurde in einer Fließrate von 450 (ml/min.) in das Reaktionsrohr geleitet. Die Reaktionstemperatur betrug 430°C, der Reaktionsdruck war 0 MPa, angegeben als Manometerdruck, und die Kontaktzeit betrug 2,3 (s · sec/ml). Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe einer on-line-Gaschromatographie-Vorrichtung analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

Herstellung eines Katalysators

[0159] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 6, mit der Ausnahme, daß zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung kein wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 3,4 mMol, S2 = 3,4 mMol und S3 = 113 mMol, so daß R mit 0 Mol-% bestimmt wurde (in diesem Vergleichsbeispiel ist S2 = S1). Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0160] Tabelle 1 zeigt, daß in Beispiel 6 die Menge der wasserlöslichen Nb-Atome (d. h. S1) bemerkenswert hoch ist, im Vergleich mit der in Vergleichsbeispiel 5.

Ammonoxidation von Propan

[0161] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 6 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 350 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 3,0 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 7

Herstellung eines Katalysators

[0162] Ein Oxidkatalysator, der durch die Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (23 Gew.-%) dargestellt ist, wurde wie folgt hergestellt.

[0163] In 720 g Wasser wurden 164,31 g Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 30,48 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 49,15 g Tellursäure (H_6TeO_6) gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, wobei ein wässriges Gemisch erhalten wurde (a₅).

[0164] Andererseits wurden 19,38 g Niobsäure (Nb_2O_5) Gehalt: 76 Gew.-%, 22,53 g Oxalsäure-dihydrat $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ und 16,43 g Zitronensäure-monohydrat $(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ in 170 g Wasser gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 80°C erhitzt und anschließend auf 30°C gekühlt. Das gebildete gekühlte Gemisch wurde 8 Stunden gerührt, um Niobsäure, Oxalsäure-dihydrat und Zitronensäure-monohydrat im Wasser zu lösen, wobei eine wässrige Niob-Oxalsäure-Zitronensäure-Lösung erhalten wurde.

[0165] Zu dem vorstehend hergestellten wässrigen Gemisch (a₅) wurden 202 g Kieselsäuresol mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 Gew.-% gegeben und das resultierende Gemisch wurde auf 30°C gekühlt. Zu dem resultierenden gekühlten Gemisch wurde die vorstehend hergestellte wässrige Lösung von Niob, Oxalsäure und Zitronensäure gegeben, wobei ein wässriges Ausgangsgemisch gebildet wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt, mit der Ausnahme, daß der Wert von S2 an einem wässrigen Ausgangsgemisch bestimmt wurde, welches mit Hilfe des gleichen Verfahrens wie in diesem Beispiel hergestellt worden war, bei dem jedoch anstelle von Zitronensäure-monohydrat (d. h. anstelle des erfindungsgemäßen Komplexbildners) 1,5 g Wasser verwendet wurde. Es wurde gefunden, daß S1 = 112 mMol, S2 = 2,2 mMol und S3 = 112 mMol, so daß R als 100 Mol-% festgestellt wurde.

[0166] Das erhaltene wässrige Ausgangsgemisch wurde mit Hilfe einer Zentrifugal-Zerstäubungsvorrichtung unter Bedingungen sprühgetrocknet, bei denen die Eintrittstemperatur des Trockners 240°C und die Austrittstemperatur des Trockners der Sprühtrockenvorrichtung 145°C betrug, wobei ein getrocknetes Pulver aus kugelförmigen Teilchen erhalten wurde. Das erhaltene getrocknete Pulver wurde 2 Stunden an der Luft einer Vorkalzinerung bei 330°C unterworfen, um einen Katalysator-Vorläufer herzustellen. Der erhaltene Katalysator-Vorläufer wurde unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 für die Kalzinierung des trockenen Pulvers kalziniert, mit der Ausnahme, daß die Kalzinierungstemperatur 600°C betrug, wobei ein Oxidkatalysator hergestellt wurde. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens zur Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0167] 0,35 g des erhaltenen Oxidkatalysators (W = 0,35 g) wurde in ein Festbett-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt. Ein gasförmiges Beschickungsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan : Ammoni-

ak : Sauerstoff : Helium von 1 : 1,2 : 2,8 : 15,5 wurde in einer Fließrate (F) von 7,0 (ml/min.) in das Reaktionsrohr geleitet. Die Reaktionstemperatur (T) betrug 420°C und der Reaktionsdruck (P) war 0 MPa, angegeben als Manometerdruck. [0168] Die Kontaktzeit zwischen dem Oxidkatalysator und dem gasförmigen Beschickungsgemisch betrug 1,2 (g · sec/ml). Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe einer on-line Gaschromatographie-Vorrichtung analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

Herstellung eines Katalysators

[0169] Ein Oxidkatalysator wurde in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Zugabe von Zitronensäure-monohydrat weggelassen wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 7 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 2,2 mMol, S2 = 2,2 mMol und S3 = 112 mMol, so daß für R ein Wert von 0 Mol-% gefunden wurde (in diesem Vergleichsbeispiel ist S2 = S1). Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ammonoxidation von Propan

[0170] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidation von Propan im wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 4,5 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 1,8 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse der Ammonoxidation sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

Herstellung eines Katalysators

[0171] Die Herstellung eines Oxidkatalysators erfolgte in im wesentlichen gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 6, mit der Ausnahme, daß die Menge an Oxalsäure-dihydrat, die zur Herstellung einer wässrigen Niob-Oxalsäure-Zitronensäure-Lösung verwendet wurde, von 22,53 g in 37,55 g abgeändert wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 7 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 2,2 mMol, S2 = 2,2 mMol und S3 = 112 mMol, so daß für R ein Wert von 0 Mol-% gefunden wurde. (In diesem Vergleichsbeispiel ist S2 = S1). Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0172] Tabelle 1 zeigt, daß in Beispiel 7 die Menge der wasserlöslichen Nb-Atome (d. h. S1) bemerkenswert hoch war, verglichen mit der in Vergleichsbeispielen 6 und 7.

Ammonoxidation von Propan

[0173] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidation von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 7 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 4,5 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in 1,8 (g · sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse der Ammonoxidation sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 8

Herstellung eines Katalysators

[0174] Ein Oxidkatalysator, der durch die Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,22}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n$ dargestellt ist, wurde wie folgt hergestellt. [0175] Im wesentlichen die gleiche Verfahrensweise zur Herstellung eines Oxidkatalysators wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die zur Herstellung des wässrigen Gemisches (a₁) verwendete Menge an Antimon (III)-oxid von 41,3 g in 45,4 g abgeändert wurde, daß die Menge des 5%igen Wasserstoffperoxids von 193 in 212 g verändert wurde und daß die Zugabe des Kieselsäuresols weggelassen wurde, wobei ein Oxidkatalysator mit einer Zusammensetzung der obigen Formel erhalten wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß S1 = 70,9 mMol, S2 = 3,0 mMol und S3 = 70,9 mMol, so daß festgestellt wurde, daß R 100 Mol-% beträgt. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

Oxidation von Propan

[0176] 0,35 g des erhaltenen Oxidkatalysators (W = 0,35 g) wurde in ein Festbett-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gegeben. Ein gasförmiges Beschickungsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan : Sauerstoff : Wasserdampf : Helium von 1 : 3,1 : 14,0 : 10,0 wurde in einer Fließrate (F) von 7,0 (ml/min.) in das Reaktionsrohr geleitet. Die Reaktionstemperatur (T) betrug 380°C und der als Manometerdruck angegebene Reaktionsdruck (P) betrug 0 MPa. Die Kontaktzeit zwischen dem Oxidkatalysator und dem gasförmigen Gemisch der Ausgangsmaterialien betrug 1,2 (g · sec/ml). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0177] Die Herstellung eines Oxidkatalysators wurde in im wesentlichen gleicher Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Zugabe des wässrigen Wasserstoffperoxids weggelassen wurde. Das Komplexbildungsverhältnis (R) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Es wurde gefunden, daß $S1 = 2,8 \text{ mMol}$, $S2 = 2,8 \text{ mMol}$ und $S3 = 70,9 \text{ mMol}$, so daß R mit 0 Mol-% festgestellt wurde. (In diesem Vergleichsbeispiel ist $S2 = S1$). Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wichtigen Parameter des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0178] Tabelle 2 zeigt, daß in Beispiel 8 die Menge der wasserlöslichen Nb-Atome (d. h. S1) bemerkenswert hoch ist, im Vergleich mit der in Vergleichsbeispiel 8.

Oxidation von Propan

[0179] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Oxidation von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in $4,5 \text{ (ml/min.)}$ abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in $2,0 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$ geändert wurde. Die Ergebnisse der Ammonoxidation sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 9

Oxidation von Propan

[0180] Unter Verwendung des in Beispiel 5 erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Oxidation von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 8 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in $1,1 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$ geändert wurde. Die Ergebnisse der Ammonoxidation sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 9

Oxidation von Propan

[0181] Unter Verwendung des in Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Oxidation von Propan in im wesentlichen der gleichen Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches in 5 (ml/min.) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit in $1,7 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$ geändert wurde. Die Ergebnisse der Ammonoxidation sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

	Katalysatorzusammensetzung (*)2	Komplex- bildner	R (Mol-%)	Ammonoxidation von Propan				
				Reak- tions- bedin- gungen (*)1	Kontakt- zeit (g·sec/ml)	Umwand- lung von Propan (%)	Selekti- vität für Acryl- nitril (%)	Raum-Zeit- Ausbeute von Acrylnitril ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{sec/ml} \cdot \text{g}}$)
Bei. 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,2}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	H_2O_2	100	C1	1,2	48,3	65,4	0,54
Bei. 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,2}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	H_2O_2	47	C1	1,6	48,5	64,8	0,40
Bei. 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,2}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	H_2O_2	100	C1	1,1	48,1	65,3	0,57
Vgl. Bei. 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,2}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	-	0	C1	2,1	48,5	63,9	0,30
Vgl. Bei. 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,2}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	-	0	C1	2,1	48,6	63,8	0,30
Bei. 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,17}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	H_2O_2	100	C1	1,2	48,5	65,2	0,54
Vgl. Bei. 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,31}\text{Sb}_{0,17}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%)	-	0	C1	2,1	48,6	63,2	0,30
Bei. 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_n$	H_2O_2	100	C2	0,8	90,7	62,9	0,66
Vgl. Bei. 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_n$	-	0	C2	1,2	90,8	61,8	0,43
Bei. 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (30 Gew.-%)	H_2O_2	100	C3	2,3	85,1	61,9	0,23
Vgl. Bei. 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (30 Gew.-%)	-	0	C3	3,0	85,4	60,8	0,17
Bei. 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,38}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (23 Gew.-%)	Zitronen- säure	100	C4	1,2	86,4	62,8	0,39
Vgl. Bei. 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,38}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (23 Gew.-%)	-	0	C4	1,8	49,3	45,0	0,08
Vgl. Bei. 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,38}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (23 Gew.-%)	-	0	C4	1,8	86,3	60,3	0,24

Anmerkungen für Tabelle 1:

(*)1 C1 Zusammensetzung des gasförmigen Beschickungsgemisches:
Molverhältnis [Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium] = 1 : 0,7 : 1,7 : 5,3
Reaktionstemperatur: 420°C, Reaktor: Festbettreaktor

C2 Zusammensetzung des gasförmigen Beschickungsgemisches:
Molverhältnis [Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium] = 1 : 1,2 : 3,0 : 14,8
Reaktionstemperatur: 420°C, Reaktor: Festbettreaktor

C3 Zusammensetzung des gasförmigen Beschickungsgemisches:
Molverhältnis [Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium] = 1 : 1,2 : 3,0 : 12,0
Reaktionstemperatur: 430°C, Reaktor: Fluidbettreaktor

C4 Zusammensetzung des gasförmigen Beschickungsgemisches:
Molverhältnis [Propan : Ammoniak : Sauerstoff : Helium] = 1 : 1,2 : 2,8 : 15,5
Reaktionstemperatur: 420°C, Reaktor: Festbettreaktor

(*)2 In der Spalte "Katalysatorzusammensetzung" ist die in Klammern stehende Zahl die Menge (Gew.-%) des Silicium-Trägers, angegeben als SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des Oxidkatalysators und des Siliciumdioxid-Trägers als SiO_2 .

Tabelle 2

	Katalysatorzusammensetzung	Komplexbildner	R (Mol-%)	Oxidation von Propan				
				Reaktionsbedingungen (*1)	Kontaktzeit (g·sec/ml)	Umwandlung von Propan (%)	Selektivität für Acrylsäure (%)	Raum-Zeit-Ausbeute von Acrylsäure $\left(\frac{\mu\text{mol}}{(\text{g}\cdot\text{sec/ml})\cdot\text{g}}\right)$
Bei. 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.31}\text{Sb}_{0.22}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$	H_2O_2	100	C5	1,3	63,1	52,9	0,18
Vgl. Bei. 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.31}\text{Sb}_{0.22}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$	-	0	C5	2,0	62,9	47,8	0,10
Bei. 9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_n$	H_2O_2	100	C5	1,1	64,3	53,9	0,21
Vgl. Bei. 9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_n$	-	0	C5	1,8	64,2	48,5	0,12

Anmerkungen:

(*1) C5 Zusammensetzung des gasförmigen Beschickungsgemisches:

Molverhältnis [Propan : Sauerstoff : Wasserdampf : Helium] = 1 : 3,1 : 14 : 10

Reaktionstemperatur: 380°C; Reaktor: Festbettreaktor

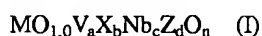
INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0182] Wenn die Ammonoxidation oder Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase in Gegenwart des mit

Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Oxidkatalysators durchgeführt wird kann (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur mit hoher Selektivität in hoher Ausbeute, sowie auch in hoher Raum-Zeit-Ausbeute hergestellt werden. Außerdem kann durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des Oxidkatalysators die Abscheidung der als eines der Ausgangsmaterialien verwendeten Niobverbindung während der Stufe zur Herstellung des wässrigen Ausgangsgemisches vermindert oder im wesentlichen verhindert werden, so daß das wässrige Ausgangsgemisch in Form einer niederviskosen Aufschlämmung, die einen niederen Feststoffgehalt hat oder in Form einer wässrigen Lösung erhalten werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators ist daher vorteilhaft nicht nur deshalb, weil die zum Rühren in Tanks zur Herstellung oder Aufbewahrung des wässrigen Ausgangsgemisches erforderliche Rührkraft verringert werden kann, sondern auch weil die Abscheidung der Niobverbindung in den Tanks oder Transportleitungen (die nachteilige Erscheinungen verursacht, wie die Bildung eines wässrigen Ausgangsgemisches mit ungleichförmiger Verteilung der Zusammensetzung und das Auftreten von Verstopfungen in den Tanks oder Transportleitungen) vermindert oder im wesentlichen verhindert werden kann, ohne daß Spezialvorrichtungen eingesetzt werden. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann daher die Herstellung eines Oxidkatalysators mit hoher Wirksamkeit durchgeführt werden, im Vergleich mit der Anwendung von konventionellen Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase, welcher eine durch die folgende Formel (I) dargestellte Zusammensetzung hat:



in der:

X mindestens ein Element ist, das aus der aus Antimon und Tellur bestehenden Gruppe ausgewählt ist, Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Phosphor, Blei, Wismut, Yttrium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist und a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff, bezogen auf Molybdän, darstellen,

wobei

$$0,01 \leq a \leq 100,$$

$$0,01 \leq b \leq 100,$$

$$0,01 \leq c \leq 100,$$

$$0 \leq d \leq 100, \text{ und}$$

n eine Zahl ist, die durch die Wertigkeit der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist,

wobei das Verfahren das Bereitstellen eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien, welches Verbindungen der als Komponenten vorliegenden Elemente der Zusammensetzung der Formel (I) enthält, Trocknen des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und nachfolgendes Calcinieren umfaßt,

wobei in dem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien mindestens ein Teil der als Elementkomponente vorliegenden Niobverbindung in Form eines Komplexes mit einem Komplexbildner vorliegt, der eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe darstellt, die an ein Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien ein Komplexbildungsverhältnis (R) von 20 Mol-% oder mehr hat, wobei das Komplexbildungsverhältnis (R) durch folgende Formel (II) definiert ist:

$$R (\text{Mol} - \%) = ((S1 - S2)/(S3 - S2)) \times 100 \quad (\text{II})$$

worin S1 den molaren Anteil der in wasserlöslicher Form vorliegenden Niob-Atome in dem wässrigen Ausgangsgemisch darstellt, S2 den molaren Anteil der in wasserlöslicher Form vorliegenden Niobatome, der nicht der Bildung des Komplexes zuzuschreiben ist, bedeutet und S3 den gesamten molaren Anteil an wasserlöslichen Niobatomen und wasserunlöslichen Niobatomen in dem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Niobverbindung ein Niob-dicarboxylat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Niob-dicarboxylat eine Verbindung ist, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure gebildet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Komplexbildner mindestens eine Verbindung ist, die aus der aus Wasserstoffperoxid und Monooxypolycarbonsäuren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien mit Hilfe eines Verfahrens erhalten wird, welches umfaßt:

das Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Lösung einer Dicarbonsäure unter Bildung einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung,

Vermischen der erhaltenen wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung mit dem Komplexbildner oder einer wässrigen Lösung des Komplexbildners unter Bildung einer wässrigen Niobdicarboxylat/Komplexbildner-Lösung und

Vermischen der erhaltenen Niob-dicarboxylat/Komplexbildner-Lösung mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zwei oder mehr wässrigen Gemischen, die Verbindungen der Elementkomponenten, ausgenommen Niob, enthalten, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien erhalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien mit Hilfe eines Ver-

fahrens erhalten wird, welches umfaßt:

das Vermischen des Komplexbildners oder einer wässrigen Lösung des Komplexbildners mit einem einzigen wässrigen Gemisch oder zweier oder mehr wässrigen Gemischen, welche die Verbindungen der Elementkomponenten, ausgenommen Niob, enthalten, wobei ein Komplexbildner enthaltendes wässriges Gemisch von Verbindungen der von Niob verschiedenen Elemente erhalten wird, und

Vermischen des erhaltenen, Komplexbildner enthaltenden wässrigen Gemisches von Elementen, die von Niob verschieden sind, mit einer wässrigen Niob-dicarboxylat-Lösung, die durch Auflösen von Niobsäure in einer wässrigen Dicarbonsäurelösung erhalten wurde, um so das wässrige Ausgangsgemisch herzustellen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Komplexbildner Wasserstoffperoxid ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei die Dicarbonsäure Oxalsäure ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien außerdem eine Siliciumdioxidquelle in einer solchen Menge enthält, daß der Oxidkatalysator weiterhin einen Siliciumdioxid-Träger umfaßt, auf dem der Oxidkatalysator aufgetragen ist, wobei der Siliciumdioxid-Träger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Oxidkatalysator und Siliciumdioxid-Träger, vorhanden ist.

11. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril, welches die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des Oxidkatalysators umfaßt, der mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurde.

12. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, welches die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des Oxidkatalysators umfaßt, der mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurde.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.